第1巻　第2號　　　　1951年 10月

光の科學

東京教育大學 光學研究所 報告

目　　次

XII 夜光及び薄明に於けるNa—D線の發光機構について (I) ……… 田中善雄・小川 勝 ……… 61

XIII 水素分子の $1s\sigma 2p\sigma\,{}^1\Sigma_u^+ \leftarrow (1s\sigma)^2\,{}^1\Sigma_g^+$ 系吸收帶に就て ……… 田中善雄・瀨谷正男・波岡 武 ……… 65

XIV Floating Method によるNaCl, KBr 大單結晶の製作 ……… 工藤惠榮 ……… 75

XV 酸化窒素の極端紫外部に於ける吸收スペクトルに就て ……… 田中善雄・瀨谷正男・森 一夫 ……… 80

XVI 極端紫外部に於ける酸化窒素の發揮スペクトルに就て ……… 田中善雄・蔡 東國 ……… 85

XVII 金屬媒のガス吸着に就て ……… 田中善雄・酒井正年 ……… 93

XVIII 交流增幅によるダイヤモンドの光電導の測定 ……… 河野宗治 ……… 98

XIX 超再生無線周波分光器による核磁氣共鳴の測定 ……… 小島昌治・小川靜子・鳥塚一男 ……… 101

XX 金屬單結晶上に蒸着した異種金屬の方位配列に就て ……… 紀本靜雄 ……… 106

OHIO STATE
UNIVERSITY
NOV 1 7 1955
LIBRARY

東京教育大學 光學研究所

Cole Memorial Library

Ⅻ　夜光及び薄明に於ける Na-D 線の發光機構について（Ⅰ）

東京教育大學光學研究所

田　中　善　雄・小　川　　勝

1. 緒　言　夜光の中でナトリウム(Na)のD線が觀測されること及び薄明に於いてこの線がフラッシュと名付けられる程强い强度をもつことはよく知られた現象である．その發光機構を調べることは上層大氣中の他の諸現象との關聯に於いて重要であると思われる．

最近 R. Pendorft[1] は twilight flash 中に於ける Na-D 線の發光機構として

$$Na+N_2O \rightarrow NaO+N_2+1.32\,ev$$

$$NaO+Na_2 \rightarrow Na_2O+Na(^2P)+0.84\,ev$$

$$Na(^2P) \rightarrow Na(^2S)+\lambda\,5890\,\mathring{A}$$

なる反應を C. E. H. Bawn & A. G. Evans[2] の實驗室に於ける研究結果を基として提出した．　Na_2O の光解離は次の反應によると考えた．

$$Na_2O+h\nu(\lambda \leqq 2031\,\mathring{A}) \rightarrow Na_2+O$$

即ちこの光解離によつて先の反應に必要な Na_2 分子が補われる．

F. O. Kahn[3] は R. Pendorf の提出したこの反應によつて薄明に於ける D 線の强度 10^4 光子/cm^2/秒[4] を説明し得る　酸化ナトリウム (NaO) の密度を計算した．その結果必要な密度が餘りにも大き過ぎることを報告している．

又 J. Bricard[5] は薄明に於ける D 線に偏光が存在することを觀測しこのことから太陽光線による共鳴現象によつて D 線が發輝されると考えている．

S. Chapman[6] は夜光に於ける D 線の發光機構として次の反應を提出している．

$$Na+O_3 \rightarrow NaO+O_2 \qquad \text{大氣下層部}$$

$$Na+O+X \rightarrow NaO+X \qquad \text{大氣上層部}$$

$$NaO+O \rightarrow Na(^2P)+O_2$$

$$Na(^2P) \rightarrow Na(^2S)+h\nu$$

D. R. Bates は

$$NaH+O \rightarrow Na^2(P)+OH$$

$$NaH+H \rightarrow Na(^2P)+H_2$$

$$Na(^2P) \rightarrow Na(^2S)+h\nu$$

なる反應によつてD線が發輝される可能性が存在すると考えた．又 A. B. Meinel[7,8] が最近夜光の可視部及び赤外部で見出したOH分子の振動回轉帶の原因として

$$H+O_3 \rightarrow OH'+O_2$$

なる機構の可能性を考えている．この OH 帶の發輝される大氣層の高さは F. E. Roach とその共同研究者[9] によつて 70±20 Km と結論されている．この高さはD線の發輝層と略一致している．D線・OH帶の發光機構は上述の機構を見れば分る通り互に關聯があると思われる．これ等の機構を實驗室で確めることは仲々興味ある問題である．

吾々は Chapman の夜光に於ける D 線發光機構に關する假說及び Bates の D 線と OH 帶に對する假說を實驗室に於いて確めることを R. Bates 氏に依頼された．この報告はその研究の一部であつてナトリウムとオゾンによる發光についてゞある．

2. 實　驗

酸素は過マンガン酸カリを熱して造り無水燐酸で脫水した．窒素は亞硝酸ソーダの飽和溶液に硫酸アンモンの飽和溶液を滴下して造り重クロム酸カリの濃硫酸飽和溶液及び粒狀可性カリの間を通した後鹽化カルシウム及び無水燐酸で脫水した．

實驗 1. 裝置の略圖を Fig. 1 に示してある．オゾン化放電管は並硝子を使用し，內徑 7 mm 長さ 50 cm

---

1) R. Pendorf: Phys. Rev., 78 (1950), 66;　2) C. E. H. Bawn and A. G. Evans: Trans. Farad. Soc., 33 (1937), 1571.　3) F. D. Kahn: Phys. Rev., 79 (1950), 167;　4) J. Bricard and A. Kastler: Ann. de Geophys., 1 (1944), 53;　5) J. Bricard: C. R. Acad. Sci. Paris, 228 (1949), 1601;　6) S. Chapman: Astrophys. Jour., 90 (1939), 309.　7) A. B. Meinel: Astrophys. Jour., 111 (1950), 433;　8) A. B. Meinel: Astrophys. Jour., 112 (1950), 120;　9) F. E. Roach, Helen Pettit and D. R. Williams: Jour. Geophys. Res., 55 (1950), 183.

Cole Memorial Library

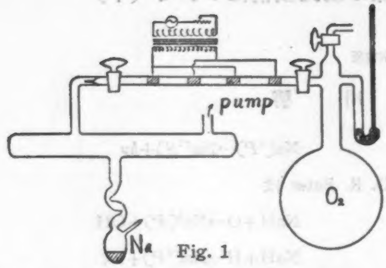

Fig. 1

である．外部に 10 cm 間隔で幅 1 cm のアルミニウム箔を捲きこれを電極とした．變壓器は 20 KV 300 W で Fig. 1 に示す様に配線した．反應管は內徑 17 mm 長さ 23 cm のパイロ硝子を用いガス流入口から 4 cm 離してナトリウム蒸溜管をつけてある．

オゾン化放電管內の酸素壓力を約 50 cmHg 以上にして放電しながらそのガスを反應管內に 2～3 mmHg で流す．一方反應管をブンゼン焰で熱しナトリウム蒸氣を造ると先のオゾン化放電を行つたガスとの反應によつてナトリウム特有の色に發光する．放電を止めても約一分間位光つている．酸素のみを 2～3 mmHg 以下の種々の壓力で流しても發光しない．オゾン化放電管內の壓力を 2～3 mmHg 以下にして反應管內の壓力と等しくして放電を行つても弱く光つているが放電を止めると同時に發光も止む．この場合も前の場合も放電している時にはオゾン管と反應管の間の硝子管中に所謂迷放電がみられる．しかしオゾン管中の壓力が高い時，反應管中の光の强度が强いし殘光が認められることはオゾン化放電によつて生じた活性化物質（オゾンを含む）とナトリウム蒸氣との反應によつて發光していると思われる．

オゾン化放電によつて出來たオゾン以外の活性化物質との反應並びに迷放電による發光の危險性を除く爲にオゾン化放電を行つた酸素を容積 3 l のフラスコに貯め 2 時間放置した後反應管に流し込んでもよく光る．60° 硝子プリズム 2 個使つた分光器でこの光のスペクトルを見ると可視領域ではやゝ幅をもつているが 2 本に分れた Na-D 線のみである．

オゾン化放電によつて出來たオゾンを液體空氣で冷却し液化したオゾンを蒸發したものを用いると非常によく光る．この場合は前二者の場合に比較して反應は非常に烈しく，オゾンを一寸流し過ぎると瞬時にして反應は終了し，ナトリウムは白色の個體になつて管壁に附着してしまう．適當に發光を續けさせる爲に必要なオゾンの壓力は低く，この裝置につけた水銀柱壓力計（U 型）では測定出來ない．この光を前記の分光器で撮影したスペクトルは Plate 1 で露出時間は約 7 分である．この分光器の分散は λ 5900 Å 附近で 79 Å/mm スリットの幅は 0.025 mm である．Plate 1 から分る様に λ 6600～3500 Å の範圍では僅かに幅をもつているが 2 本に分れた Na-D 線だけである．

Plate 1.

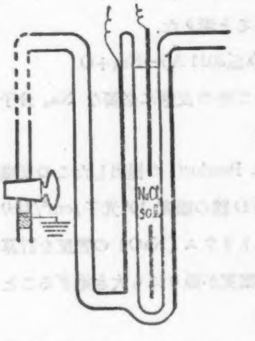

Fig. 2.

實驗 II オゾンだけを用いる時は反應が烈しいので實驗操作を餘程注意しなければならない．一方酸素だけでは發光し難い* のでこの實驗 II 以後 Fig. 2 に示されている型のオゾン管に改めこの管內で一部オ

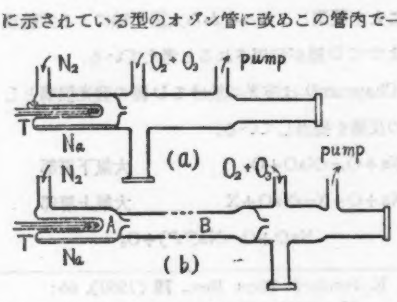

Fig. 3.

* この報告中にある反應管では酸素だけを用いた時は光らなかつたが，他の型の反應管並びに實驗狀態では光る．しかしその場合でも O_3 の方が反應は遙かに烈しく，發光もし易い．酸素との反應については別の機會に報告する．

ゾン化された酸素を用いることにした．オゾン管と反應管の間を長くし（1.5 m）途中で管にアルミニウム箔を捲いて接地した．この様にすると迷放電が反應管に入るのを防ぐことが出來た．反應管は Fig. 3a に示されている．內徑 20 mm. ナトリウム槽の長さは 50mm. である．外部を石綿で包みその外側にニクロム線を捲いてある．槽內の温度は圖の温度計Tで讀み，その温度はニクロム線を流れる電流をスライダックで加減することにより調節される．Fig. 4 の装置で造つた窒素を 1～2 mmHg の壓力で流し槽中のナトリウム蒸氣を引出す．オゾン化放電を行いながらそのガスを上部から流し込むと細管の先でローソクの焰狀になつて光る．槽の温度を 200～500°C の間で變化させると温度が上昇するにつれて强度が增加する．ガスはそのまゝの狀態でながしながら放電を止めると約7秒後に焰は消失し放電を始めると約7秒後に再び光り始める．

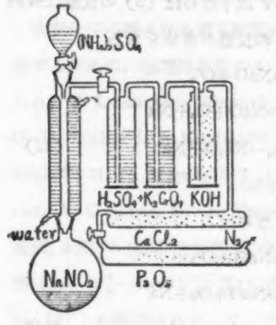

Fig. 4.

次に Fig. 3b の反應管を用いた．この管のナトリウム槽（A）は內徑 20 mm. 長さ 47 mm. B部分は內徑 15 mm. 長さ 25 cm で前の管と同様の方法で A, B 別々に熱せられる．A部分の温度を 250°～350°C の間で一定にすることによりB部分を通つて反應域に運ばれるナトリウムの量は一定になる．B部分の温度を變化したが，それによりナトリウム焰の强度にはつきりした變化はみられない．唯B部分の温度を上げると焰は太くなり中央部は光らなくなる．オゾン化放電を止めると約30秒後に光は消失し，放電を始めると 30～60 秒後に光り始める．

薄い硝子の細管をかむせたクロメルーアルメル熱電對を側面の窓から細管の直前に差込み流れて來るガスの温度を測定するとその装置ではオゾン化ガスを流し込まない時の最高温度は 300°C である．オゾン化したガスを流し込み光り始めると急に温度が上昇して 350°C になる．オゾン化したガスを流し止め焰が消えると再び 300°C に復する．

3. 考　察　ナトリウム槽の温度が上昇すると共にD線の强度が增加する．即ち槽の温度上昇によりナトリウムの蒸氣壓は增加しナトリウム蒸氣の增加と共にD線が强くなることはこの發光機構が氣相反應であることを示している．上層大氣中のD線は割合大きな幅をもつている．從つて今回の實驗に於いてもD線の幅の問題は重要であるが正確な幅の測定はまだ行つていない．しかし Plate 1 を見れば分る様にオゾンとナトリウムの反應によつて發揮されたD線は比較線として用いた鐵の弧光スペクトルに不純物として含まれているD線に比べて廣い幅をもつている．D線がやゝ廣い幅をもつこと及び反應によつて温度が增加することを併せ考えるとこの反應は發熱反應である．

今回の實驗結果だけから發光機構を決定することは勿論無理であるが更に實驗を進める上に於ても，この機構を豫想することは大切なことと思われるのでエネルギーの面からこの機構について簡單な考察をしてみよう．

C. E. H. Bawn と A. G. Evans[2] はナトリウムと他の物質との反應によつて發光する反應を次の様に分類している．第一の型は今回の實驗の様にD線が發揮されるもの，第二は無機ハロゲン化物とナトリウムの反應で連續スペクトルが發揮されるもの，第三は無機ハロゲン化物とナトリウムの反應によつて帶スペクトルが發揮されるものゝ三つの型である．第一の型の例はこの報告の緒言中にある N_2O との反應或は次の場合である．

a. $Na+Cl_2 \rightarrow NaCl+Cl$

$Cl+Na_2 \rightarrow NaCl'+Na$

$NaCl'+Na \rightarrow NaCl+Na'$

$Na' \rightarrow Na+h\nu$

b. $Na+HgCl_2 \rightarrow NaCl+HgCl$

$HgCl+Na \rightarrow NaCl'+Hg$

$NaCl'+Na \rightarrow NaCl+Na'$

$Na' \rightarrow Na+h\nu$

今回行つた反應は，第一の型に屬する又ナトリウムとオゾンの反應であるから N_2O とナトリウムの反應

の際の

$$NaO+Na_2 \rightarrow Na_2O+Na'+0.84\ \mathrm{eV} \qquad (1)$$

$$Na' \rightarrow Na+h\nu \qquad (2)$$

なる反應は起つていると思われる．しかしこの反應式に與えられているエネルギーの値は餘り正確でない．何故なら NaO は化學的に不安定であつて，餘り研究されていないし，分光學的資料も全然ないからである．C. E. H. Bawn と A. G. Evans は上式を導き出すに當つて分子構造の類似した他の分子からの類推，Na と NO_2 との反應の際の發熱量，或は解離エネルギーに對する Pauling の近似則等から D(NaO) の極小値として 72Cal(3.1 eV) を與えた．又 S. Chapman[6] は OH と NaO の分子構造の類似性から D(NaO) の極大値として D(OH) 4.8 eV を與えている．從つて現在のところ D(NaO) は一應 3.1 eV と 4.8 eV の間と考えられる．この NaO の解離エネルギーを基として次の (3)〜(7) の初期反應式が考えられる．

$$Na_2+O_3 \rightarrow NaO+O_2+Na' \quad \left\{\begin{array}{l} +0.87\ \mathrm{eV}^* \\ +0.08\ \text{〃} \\ -0.83\ \text{〃} \end{array}\right. \qquad (3)$$

$$Na_2+O_3 \rightarrow NaO+O_2+Na \quad \left\{\begin{array}{l} +2.97\ \text{〃} \\ +2.17\ \text{〃} \\ +1.27\ \text{〃} \end{array}\right. \qquad (4)$$

$$Na+O_3+X \rightarrow NaO+O_2+X \quad \left\{\begin{array}{l} +3.73\ \text{〃} \\ +2.97\ \text{〃} \\ +2.03\ \text{〃} \end{array}\right. \qquad (5)$$

$$2\,Na+O_3 \rightarrow Na_2O+2O \qquad +0.70\ \text{〃} \qquad (6)$$

$$Na+O_3 \rightarrow NaO+O'_2 \qquad (7)$$

(5) 式の餘分のエネルギーを內部エネルギーとして受取り得るXとして O_2, O, Na があり，夫々 $O_2(A\Sigma g)$, $O_2(a^1\Delta g)$, $O(^1D)$, $Na(^2P)$ に勵起される可能性がある．酸素原子は

$$2Na+O_3 \rightarrow Na_2O+O+1.77\ \mathrm{eV} \qquad (8)$$

$$Na_2+O_3 \rightarrow Na_2O+O+1.01\ \mathrm{eV} \qquad (8')$$

によつて造られ，次の後續反應によつてD線が發揮されるだろう．

$$Na_2+O \rightarrow NaO+Na' \quad \left\{\begin{array}{l} +1.94 \\ +1.16 \\ +0.24 \end{array}\right. \qquad (9)$$

$$NaO+Na_2 \rightarrow Na_2O+Na' \quad \left\{\begin{array}{l} -0.80 \\ +0.00 \\ +0.90 \end{array}\right. \qquad (10)$$

$$Na' \rightarrow Na+h\nu \qquad (11)$$

然も (8)〜(11) はナトリウムと酸素分子の反應によつてD線が發揮される際の最も可能性が大きい機構と考えられる．一方實驗結果は酸素分子の際の方がオゾンの際より遙かに反應し難く，又發光し難いことを示しているのでオゾンとナトリウムの反應の時には (6) は他に比し餘り重要でないと言えるだろう．反應 (5) は三體衝突によるものであるから，反應系數は非常に小さく，反應に關與する成分の密度を考慮しても尙 (3) 或は (4) の反應の方が意味をもつだろう．(3), (4) 何れが重な役割を演じているかは D(NaO) による．もし D(NaO) が 3.9 eV 以下ならば (3) の反應は吸熱反應になるので (4) の反應が意味をもち

$$\left\{\begin{array}{l} Na+O_3 \rightarrow NaO+O'_2 \\ Na_2+O_3 \rightarrow NaO+O_2+Na \\ NaO+Na_2 \rightarrow Na_2O+Na' \\ Na' \rightarrow Na+h\nu \end{array}\right. \qquad (12)$$

D(NaO) が略 4 eV ならば

$$\left\{\begin{array}{l} Na+O_3 \rightarrow NaO+O'_2 \\ Na_2+O_3 \rightarrow NaO+O_2+Na' \\ NaO+Na_2 \rightarrow Na_2O+Na' \\ Na' \rightarrow Na+h\nu \end{array}\right. \qquad (13)$$

が成立つ筈であるが反應 (13) では餘分のエネルギーは殆んど零である．實際行はれている反應は發熱であるから反應 (12) が實際に近いのかも知れない．以上の考察に用いた O_3, O_2, Na_2, Na_2O の解離エネルギーは夫々 1.07 eV, 5.09 eV, 0.76 eV, 6.1 eV であるが O_3, Na_2O の解離エネルギーは確かな値とは言い得ないので，之等の値如何又は更に進めた實驗結果によつては，(12)(13) の豫想される發光機構は變るかも知れない．これ等の機構は S. Chapman の提出した夜光に於けるD線の發光機構とは違つているけれどもオゾンとナトリウムの反應によつてやゝ幅をもつたD線だけが發揮されることは夜光及び薄明に於けるD線發光機構の研究に暗示を與えるだろう．

この研究に對し種々の暗示，御指導を賜つた D. R. Bates 教授**並に御援助を戴いた本研究所所長藤岡由夫先生に深く感謝します．

* このエネルギーは D(NaO) を上から夫々 4.8, 4.0, 3.1 eV として計算した場合に當る．

** Dept. of Mathematics. University College, London.

XII 水素分子の $1s\sigma 2p\sigma\ {}^1\Sigma_u^+ \leftarrow (1s\sigma)^2\ {}^1\Sigma_g^+$ 系吸收帶に就て

東京教育大學 光學研究所

田中善雄・瀬谷正男・波岡 武

1. 緒言及び總括

水素の分子スペクトルは，無帶頭振動帶が澤山重り合つていて非常に複雑な樣相を呈し，其のスペクトル領域も近赤外部から極端紫外部に迄及んでいる．

水素分子の種々なる電子狀態に於ける分子常數を決定するために，極端紫外部のスペクトルの硏究が始められ，T. Lyman[1]: S. Werner[2]: E. E. Witmer[3]: 堀[4]: G. H. Dieke, J. J. Hopfield[5]: A. Schaafsma, G. H. Dieke[6]: H. H. Hyman[7]: J. J. Hopfield[8]: H. Beutler, A. Deubner, H. O. Jünger[9]: C. R. Jeppesen[10]: 藤岡, 永田[11]: 藤岡, 金松[12]: 田中[13]等に依つて Lyman 帶 ($2p\sigma\ {}^1\Sigma_u^+ \rightarrow 1s\sigma\ {}^1\Sigma_g^+$) 及び Werner 帶 ($2p\pi\ {}^1\Pi_{cd} \rightarrow 1s\sigma\ {}^1\Sigma_g^+$) が解析された．又，これらの極端紫外線スペクトルに依るものとは別に，F. Rasseti[14] 及び G. Herzberg[15] が夫々ラマンスペクトル及び四重極スペクトルから解析している．

$1s\sigma\ {}^1\Sigma_g^+$ 及び $2p\sigma\ {}^1\Sigma_u^+$ 狀態に就ては，發揮スペクトルで Jeppesen[10] が $v''\leqq 5$, $v'\leqq 7$, 藤岡及び永田[11]が $2\leqq v''\leqq 12$, 吸收スペクトルで田中[13] が $v'\leqq 19$, $v''=0$：ラマンスペクトルで Rasseti[14]が $v''\leqq 1$：四重極スペクトルで，Herzberg[15] が $v''\leqq 3$ に就て解析し分子常數を比較的正確に算出している．

この樣に水素分子スペクトルは多くの人々に依て硏究されて來たが，未だ吸收スペクトルの解析からは基底狀態の $v''>0$ に於ける分子常數は算出されておらず又斯樣な計算に必要な v'' の高い狀態からの吸收スペクトルは通常の狀態では生じないものと考えられていた．吾々は水素分子の極端紫外部に於ける吸收スペクトルの撮影中 Lyman 帶の $v''=0$ の v'-progression の外に 1400～1000 Å に亘つて新しい吸收系列を發見した．そこで Jeppesen[10] の分子常數を用いて $v''>0$ の狀態からの Lyman 帶の位置を求めた所，この計算から豫想される位置と，新しい吸收系列のそれとが，グラフ上ではほゞ一致するので，此の吸收系列を解析して此等が $v''=1, 2, 3$ からの遷移に依るものである事を確め，且つ吸收スペクトルとしては始めて基底狀態の $v''=1, 2, 3$ に對する分子常數の算出に成功した．

本論文に於ては，Lyman 帶の $1\leqq v''\leqq 3$ 及び $v'\leqq 5$ に對して得られた分子常數を前掲の人々の値と比較し又通常の狀態では出ないと考えられている $v''>0$ の v'-progression の生成の原因に就て考察した．

2. 實驗

裝置は，先きに發表した論文[13]に於けるものと全く同一のものを使用した．分光器としては，3 m 斜入射型眞空分光器を用ひ，凹面格子は 14,400 lines/inch の線を有し，線の切つてある部分の面積が 8×5 cm で，約 2 Å/mm の分散を有する．尚又この分光器は Jeppesen の用いたもの (14400 lines/inch, 8×5 cm, 斜入射型 2 m) に比して分散等はよりよい値を與えるものである．

---

1) T. Lyman: *The Spectroscopy of the Extreme Ultraviolet* (1914); 2) S. Wermer: Proc. Roy. Soc., A **113** (1926) 107; 3) E. E. Witmer: Proc. Nat. Acad. Sci., **12** (1926) 338; 4) T. Hori: Zeits. f. Phys., **44** (1927) 838; 5) G. H. Dieke and J. J. Hopfield: Zeits. f. Phys., **40** (926) 299; and Phys. Rev., **30** (1927) 400; 6) A Schaafsma and G. H. Dieke: Zeits. f. Phys., **55** (1929) 164; 7) H. H. Hyman: Phys. Rev., **36** (1930) 187; 8) J. J. Hopfield: Nature, **125** (1930) 927; 9) H. Beutler, A. Deubner and H. O. Jünger: Zeits. f. Phys., **98** (1936) 181; 10) C. R. Jeppesen: Phys. Rev., **44** (1933) 165; and Phys. Rev., **54** (1938) 68; 11) 藤岡由夫, 永田恒夫: 日本數學物理學會誌, **17** (1943) 501; 12) 藤岡由夫, 金松正世: 日本數學物理學會誌, **17** (1943) 507; 13) Y. Tanaka: Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., **42** (1944) 49; 14) F. Rasetti: Phys. Rev., **34** (1929) 367: 15) G. Herzberg: Can. J. Res., A **28** (1950) 144.

光源としては Lyman スパーク[16] を使用した．放電管の構造及び電源の結線圖を，夫々第1圖及び第2圖に示す．

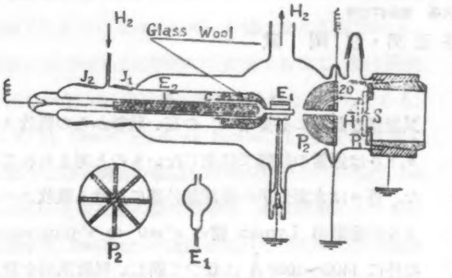

Fig. 1. Schematic diagram of discharge tube.

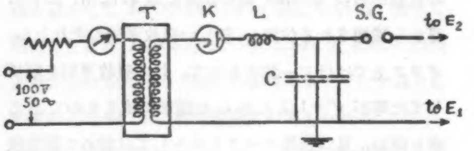

Fig. 2. Connection diagrom of electric source for discharge tube.

H_2O の强い吸收帶[17][18]は 1200 Å 邊から現れ，1000 Å 以下は殆んど連續的に吸收し，又，H_2O は比較的間隔の廣い廻轉線を有するので，本實驗に於ては，水素中に不純物としての水の混入は非常に大きな妨げとなる．それ故，蒸溜した KOH 溶液を電氣分解して水素を採り，更に，P_2O_5 を入れた 3 l のフラスコ中に一晝夜貯藏してから使用した．又，分光器內部も P_2O_5 で豫め乾燥させた上で，上記水素を液體空氣に浸したトラップを通して分光器に導く事に依て H_2O の吸收を殆んど完全に除く事が出來た．

實驗に際しては，先ず分光器及び放電管を 10^{-4} mmHg 程度迄排氣してから，分光器中に水素を流し，分光器內の壓力が適當な壓力に一定に保たれた後放電を開始した．放電の間隔は 1～1.5 sec で露出は約 60 min とした．本論文の終りに掲げた寫眞は，ガス壓 13 mmHg，露出 60 min で撮つた Lyman 帶のスペクトルである．

極端紫外線スペクトルの研究に於ては，波長の標準[11][19][20][21]としての適當な比較スペクトルを得る事が重要な問題であるが，本實驗に於ては，放電管中に 0.1 mmHg 程度空氣を入れ，Lyman スパークで幾分太くなつた細管を通して弱い蓄積放電を行つて得られる O Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ，Ⅴ；N Ⅱ，Ⅲ，Ⅴ；Si Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ の發揮線スペクトルを用いた．又，これらの線の標準波長は，C. Boyce, H. A. Robinson[21]の値を用いた．

尙，使用乾板は自製の Schuman 乾板で，Hopfield, Appleyard[22] の處法に多少の改良を加へて製作した．

吸收線の波長計算には二次の分散式を用い，更に，全波長範圍を3つに分けて各ゝに對して一つゞつ補正曲線を描いて訂正した．波長の誤差は鮮鋭な線に對しては 0.01 Å 以下，ぼやけた巾廣の線に對しても 0.15 Å 以下に抑へ得たと思ふ．

3. 結果

（A） 廻轉線の識別

$2p\sigma\ {}^1\Sigma_u^+ \leftarrow 1s\sigma\ {}^1\Sigma_g^+$ 系の帶の大凡の位置を，豫め Jeppesen[10] の分子常數を用いて計算したあと，次の組合せの關係を用いて正確に定めた．

$v'=$一定 の帶に對しては，

$$R(K)-P(K)=\Delta_2F'(K) \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (1a)$$

$v''=$一定 の帶に對しては，

$$R(K-1)-P(K+1)=\Delta_2F''(K) \cdots\cdots \quad (1b)$$

式 (1a) 及び (1b) は，一定の K の値に對して夫々一定の値をとる．

16) Lyman スパークに關する文獻：T. Lyman：Astrophys. J., **60** (1924) 1；J. A. Anderson：Astrophys. J., **75** (1932) 394；G. Rathenau：Zeits. f. Phys., **87** (1933) 32；G. Collins and W. C. Price：Rev. Sci. Instr., 5 (1934) 423；H. Bomke：*Vakuumspektroskopie*,, 119, 127 (1937)；W. Finkelnburg：Zeits. f. Phys., **70** (1931) 375；*Kontinuierliche Spektren*, 305 (1938)；G. L. Weissler, E. I. Mohr and C. W. Schultz：Technical Report. No 1. on work done under Contract with the Office of Naval Research. Contract No. N 6onr-238, Task Order Ⅶ. (1950) 17) G. Rathenau：Zeits. f. Phys., **87** (1933) 87. 18) W. C. Price：J. Chem. Phys., **4** (1936) 147. 19) J. M. Mac Innes and J. C. Boyce：*Wavelengths of the extreme ultraviolet lines from gas discharges* (1930) 20) B. Edlén：Nova Acta Reglae Societatis Scientiarum Upsaliensio. Ser. IV, vol. **9**, No. 6 (1934) 21) C. Boyce and H. A. Robinson：J. O. S. A., **26** (1932) 133. 22) J. J. Hopfield and E. T. S. Appleyard：J. O. S. A., **22** (1932), 488.

Table 1. Lyman bands $(1s\sigma\ 2p\sigma\ ^1\Sigma_u^+ \leftarrow (1s\sigma)^2\ ^1\Sigma_g^+)$

(0—1) band

K	R branch	Int.	P branch	Int.
0	86 080.0cm^{-1}	2*		
1	048.9	2	85 932.7cm^{-1}	2B*
2	85 939.9	2B*	747.4	3B*
3	757.9	3B*	492.7	2
4	505.9	2	167.5	0
5	183.0	2	84 775.4	2
6	84 790.5	00	321.6	0

(1—1) band

K	R branch	Int.	P branch	Int.
0	87 401.0cm^{-1}	1		
1	360.7	1	87 251.1cm^{-1}	2*
2	249.6	2*	065.3	0D
3	052.6	2D	superpsed with OI absorption line.	
4	superposed with OI absorption line		86 476.3	2*
5	86 464.8	2*	076.0	2*
6	066.1	00	85 610.8	3B

(2—1) band

K	R branch	Int.	P branch	Int.
0	88 681.5cm^{-1}	1		
1		2*	88 535.8cm^{-1}	1
2	519.0	2	346.8	2
3	325.1	2	082.4	2
4	058.2	2	87 745.8	1
5	87 715.7	2	342.9	0
6	306.9	0	86 871.0	1

(3—1) band

K	R branch	Int.	P branch	Int.
0	89 926.8cm^{-1}	0		
1	883.2	3B	89 782.4cm^{-1}	3B*
2	758.2	0	589.6	2
3	559.7	2	326.0	2
4	281.9	0	88 986.4	2
5	88 933.1	2	574.5	0
6	519.0	2*	099.1	0

(4—1) band

K	R branch	Int.	P branch	Int.
0	91 141.0cm^{-1}	0D		
1	091.0	2	90 994.2cm^{-1}	2B
2	90 964.1	2	803.5	2D
3	758.8	2	534.9	2
4	477.5	2	191.6	1D
5	120.5	0D	89 776.3	3B*
6	89 695.1	0	290.8	0

(5—1) band

K	R branch	Int.	P branch	Int.
0	92 320.6cm^{-1}	1		
1	270.8	00	92 176.9cm^{-1}	1
2	139.9	1	91 984.9	1
3	91 926.4	2	711.0	0
4	637.6	0	366.0	2
5	278.0	1	90 944.2	2B
6	90 847.2	2D	455.2	2

Note: Symbole * indicates that its line is overlapping with other rotational line.

(0—2) band

K	R branch	Int.	P branch	Int.
0	82 154.6cm^{-1}	0		
1	128.5	2	82 012.1cm^{-1}	1
2	028.7	2	81 834.3	2
3	81 865.0	2	599.5	2
4	636.9	2	298.4	1
5	342.8	1	80 934.9	2
6	80 987.0	0	516.5	0

(1—2) band

K	R branch	Int.	P branch	Int.
0	83 475.3cm^{-1}	0		
1	441.7	2	83 332.0cm^{-1}	2B*
2	336.3	2B*	153.6	0
3	166.5	2	82 912.8	2
4	82 926.5	2	604.3	2
5	622.0	2	237.2	3D
6	259.9	3	81 805.5	0

(2—2) band

K	R branch	Int.	P branch	Int.
0	84 753.2cm^{-1}	00		
1	717.3	0*	84 611.8cm^{-1}	2*
2	611.9	2*	433.1	2*
3	432.9	2*	188.9	2*
4	187.7	2*	83 875.7	3B*
5	83 872.7	3B*	499.4	2*
6	499.4	2*	063.2	2

(3—2) band

K	R branch	Int.	P branch	Int.
0	85 996.8cm^{-1}	00		
1	953.0	2	85 862.6cm^{-1}	0
2	848.0	0D*	681.8	0
3	664.9	2	432.3	1
4	413.0	0	110.5	2
5	091.6	2	84 734.2	0
6	84 717.3	0*	296.4	00

(0—3) band

K	R branch	Int.	P branch	Int.
0	78 461.8cm^{-1}	00		
1	437.5	0	78 320.7cm^{-1}	0
2	350.4	0	158.7	0
3	203.5	1	77 936.8	2
4	77 995.0	0D	658.5	00
5	730.4	2	322.5	1
6	408.1	0	76 937.5	0

(1—3) band

K	R branch	Int.	P branch	Int.
0	79 775.5cm^{-1}	0		
1	749.9	0	79 640.7cm^{-1}	0
2	658.7	1B	475.4	00
3	505.4	0*	251.8	0
4	284.6	00	78 964.2	0
5	superposed with emission line		621.7	0D
6				

(2—3) band

K	R branch	Int.	P branch	Int.
0				
1				
2	80 935.0cm^{-1}	2	80 756.5cm^{-1}	00
3	772.4(?)	00	530.1	0
4	563.5	0	245.1	0
5			79 890.0(?)	00
6	79 931.7	00	501.9	0

Table 2. Aveage values of $\Delta_2F''(K)$ and $\frac{\Delta_2F''(K)}{K+\frac{1}{2}}$

(A) Present study.

K	$\Delta_2F''(K)$			$\Delta_2F''(K)/(K+\frac{1}{2})$		
	$v''=1$	2	3	$v''=1$	2	3
1	336.525 (4)	319.750 (4)	302.350 (2)	224.3500	212.8500	201.5666
2	557.700 (3)	528.766 (3)	500.700 (1)	223.0800	211.5064	200.2800
3	772.850 (4)	733.267 (3)	692.660 (2)	220.8143	209.5048	197.9028
4	982.920 (5)	931.420 (3)	882.350 (2)	218.4267	206.9822	196.0778
5	1183.170 (3)	1121.243 (3)	1059.550 (2)	215.1218	203.8623	192.6455

(B) $\Delta_2F''(K)$ values obtained by Y. Fujioka and T. Nagata[11])

K \ v''	1	2	3
1	——	318.8	303.72
2	——	527.2	501.35
3	——	736.2	695.10
4	——	929.7	880.71
5	——	——	1053.2

(C) $\Delta_2F''(K)$ values obtained by C. R. Jeppesen.[10]

K \ v''	1	2	3
1	336.52 (4)	319.2 (4)	301.70 (7)
2	558.04 (5)	528.63 (3)	500.74 (7)
3	772.84 (5)	734.0 (4)	695.17 (7)
4	981.43 (3)	932.03 (3)	882.64 (7)
5	——	——	——

Note: The figures in parentheses show the number of individual values on which each average is based.

次に本實驗に於て解析された線を，一括して第1表に示す．

(B) $(1s\sigma)^2\ {}^1\Sigma_g^+$ 狀態 (Lyman 帶の下位狀態，水素分子の基底狀態)

(1b) 式に第1表の値を代入して，Lyman 帶の v' 系列に對する $\Delta_2F''(K)$ の値を求めた．$v''=1, 2$ 及び 3 に對する $\Delta_2F''(K)$ 及び $\Delta_2F''(K)/(K+\frac{1}{2})$ の平均値を藤岡，永田及び Jeppesen の $\Delta_2F''(K)$ の値と共に第2表に示す，

第2表の値を用ひて廻轉常數を次の如く最小自乘法で求めた．

即ち，廻轉エネルギー函數は

$$F_v(K)=B_v(K+\frac{1}{2})^2+D_v(K+\frac{1}{2})^4+H_v(K+\frac{1}{2})^6 \quad\cdots\cdots(2)$$

で表され，又，$\Delta_2F''(K)$ の値は

$$\Delta_2F''(K)=F_v(K+1)-F_v(K-1) \cdots\cdots(3)$$

で表される故，$\Delta F_2''(K)/(K+\frac{1}{2})$ の値は次式で與えられる．

$$\frac{\Delta_2F''(K)}{K+\frac{1}{2}}=4B_v+8D_v\left\{(K+\frac{1}{2})^2+1\right\}+H_v\left\{12(K+\frac{1}{2})^4+40(K+\frac{1}{2})^2+12\right\} \cdots(4)$$

(4) 式の左邊に第2表の値を代入して，最小自乘法で計算すると，B_v, D_v 及び H_v[23])が夫々次の如く得られる．その結果を一括して表示すれば，第3表の如くなる．

次に，B_v 及び D_v の値は第3表の値を用い最小自乘法を行つて，次の如く書かれる．

$$B_v=60.509-2.792(v+\frac{1}{2})+0.0235(v+\frac{1}{2})^2 \cdots(5)$$

$$D_v=-0.04571+0.00125(v+\frac{1}{2})-0.000055(v+\frac{1}{2})^2 \cdots\cdots(6)$$

こゝで，(5)式で $(v+\frac{1}{2})^2$ の項迄しか採らなかつたのは，吾々の實驗に於ては $0<v''\leqq3$ に對する B_v の値しか得られなかつた爲である．

23) *Hv* の表示に就ては次のものを參照せよ； G. Herzberg: *Spectra of diatomic molecule*, 104, 109 (1950) Crawfordand Jorgensen: Phys. Rev., 47 (1935) 358.; 24) H. C. Urey and G. K. Teal: Rev. Mod. Phys. 7 (1935) 80, Table XV を參照せよ．

Table 3. Values of B_v, D_v and H_v.

(A) Values of B_v from various experiments.

Experiment	Raman effect	Quadrupole spectrum	Extreme ultraviolet spectrum			
Observer	F. Rasetti	G. Herzberg	H. H. Hyman	C. R. Jeppesen	Y. Fujioka and T. Nagata	Present study
$v=1$	56.4035 cm^{-1}	56.375 cm^{-1}	56.415cm^{-1}	56.413cm^{-1}	——	56.374cm^{-1}
2	——	53.480	53.63	53.528	53.253cm^{-1}	53.488
3	——	50.635	50.835	50.697	50.641	50.649

(B) Values of D_v and H_v.

v	D_v	H_v
1	-0.04395cm^{-1}	5.20×10^{-5}
2	-0.04293	5.29×10^{-5}
3	-0.04201	5.23×10^{-5}

従来 B_v-v 曲線が $v''=4$ と 5 の間で彎曲點を有する事が知られて居るが[10)11)] 本實驗では $v''\leqq3$ 丈けしか得られなかつたのでこの點について比較する事が出來なかつた.

慣性能率，核間距離その他の分子常數は，夫々次の諸式に依つて決定されるが，それらの結果を總括して第4表に示す.

$$\left.\begin{aligned} I_e&=\frac{h}{8\pi^2cB_e}\\ r_e^2&=\frac{h}{8\pi^2c\mu B_e}=\frac{I_e}{\mu}\\ \beta_e&=-D_e\left(\frac{8\omega_ex_e}{\omega_e}-\frac{5\alpha_e}{B_e}-\frac{\alpha_e^2\omega_e}{24B_e^3}\right)^{25)}\\ \omega_e^2&=-\frac{4B_e^3}{D_e}\\ k_e&=4\pi^2\mu c^2\omega_e^2 \end{aligned}\right\}\quad\cdots(7)$$

(C) $1s\sigma2p\sigma\ {}^1\Sigma_u^+$ 狀態（Lyman 帶の上位狀態）

前項(B)と全く同一の方法で，第一勵起狀態の常數を $v'\leqq5$ に就て求めた．第一勵起狀態に就ては，Jeppesen[10)] が發揮スペクトルで $v'=7$ 迄解析しており，田中[13)] も吸收スペクトルで $v'=19$ 迄解析を行つてゐる.

Table 4. Rotational and vibrational contants of H_2 in its ground state

	Y. Fujioka and T. Nagata	C. R. Jeppesen	G. K. Teal and G. E. Mc. Wood[26)]	G. Herzberg	Present study
B_e	60.8140 cm^{-1}	60.8715cm^{-1}	——	60.809 cm^{-1}	60.509 cm^{-1}
α_e	2.9176 〃	3.06709 〃	——	2.993 〃	2.792 〃
γ_e	——	0.068393 〃	——	0.0247 〃	0.0235 〃
D_e	-0.046099 〃	-0.04652 〃	——	——	-0.04571 〃
β_e	0.000488 〃	——	——	——	-0.00125 〃
H_e	4.9538×10^{-5}〃	5.1806×10^{-5} 〃	——	——	5.20×10^{-5} 〃
ω_e	——	4406.4 〃	4405.3cm^{-1}	4395.24 〃	4403.007 〃
ω_ex_e	——	131.315 〃	125.325 〃	117.99_5 〃	115.479 〃
k_e	——	——	——	$5.7337_9\times10^5$dyne/cm	5.75599×10^5 dynes/cm
r_e	——	0.73949×10^{-8}cm	——	0.74166×10^{-8}cm	0.7433×10^{-8}cm
r_1	——	——	——	——	0.7701×10^{-8} 〃
r_2	——	——	——	——	0.7906×10^{-8} 〃
r_3	——	——	——	——	0.8247×10^{-8} 〃
I_e	——	0.45437×10^{-40}gcm^2	——	——	0.46246×10^{-40}gcm^2
I_1	——	——	——	——	0.49638×10^{-40} 〃
I_2	——	——	——	——	0.52316×10^{-40} 〃
I_3	——	——	——	——	0.55249×10^{-40} 〃

25) J. L. Dunham: Phys. Rev., 41 (1932) 721.

26) G. K. Teal and G. E. Mc. Wood: J. Chem. Phys., 3 (1935) 760

Table 5. Average values of $\Delta_2F'(K)$

K \ v	0	1	2	3	4	5
1	116.300 (2)	109.650 (2)	105.500 (1)	100.800 (1)	95.800 (1)	93.900 (1)
2	192.866 (3)	182.700 (1)	174.840 (2)	167.400 (2)	160.500 (1)	155.000 (1)
3	265.800 (3)	253.650 (2)	242.960 (2)	232.820 (2)	223.900 (1)	215.400 (1)
4	337.800 (3)	321.300 (2)	312.200 (2)	295.500 (1)	285.900 (1)	271.600 (1)
5	407.766 (3)	386.800 (2)	373.050 (2)	353.360 (2)	344.200 (1)	333.800 (1)
6	470.550 (2)	454.625 (2)	433.933 (3)	418.700 (1)	404.300 (1)	392.400 (1)

Note: The figures in parentheses shows the number of individual values on which each average is based.

Table. 6. Average values of $\Delta_2F'(K)/(K+\frac{1}{2})$

K \ v	0	1	2	3	4	5
1	77.5333cm^{-1}	73.1000cm^{-1}	70.3333cm^{-1}	67.2000cm^{-1}	64.5333cm^{-1}	62.6000cm^{-1}
2	77.1464	73.0800	69.9360	66.9600	64.2000	62.0000
3	75.9428	72.4714	69.4171	66.5200	63.9714	61.5428
4	75.0666	71.4000	69.3777	65.6667	63.5333	60.3556
5	74.1392	70.3272	67.8272	65.1563	62.5818	60.6909
6	72.3923	69.9423	66.7589	64.4613	62.2615	60.3692

尙それ以前にも，この狀態の廻轉常數は，既に 2pσ $^1\Sigma_u^+$ 狀態を遷移の終狀態とする可視部の發揮スペクトルで Richardson,, Davidson[27]が，又，極端紫外部の發揮スペクトルで Hyman[7] 等が求めている．

次に $\Delta_2F'(K)$ 及び $\Delta_2F'(K)/(K+\frac{1}{2})$ の平均値をまとめて，第 5,第 6 表に示す．

第 6 表の値を，(4) 式と同一の形の式に代入して，最小自乘法で廻轉常數を求めると第 7 表の如き結果を得る．又これらの値から B_v, D_v の Least Squares Eequation を求めると，

$$B_v=20.1325-1.41344(v+\frac{1}{2})+0.29025(v+\frac{1}{2})^2-0.059746(v+\frac{1}{2})^3+0.048175(v+\frac{1}{2})^4 \cdots(8)$$

$$D_v=-0.018979+0.0031528(v+\frac{1}{2})-0.00021785\ (v+\frac{1}{2})^2 \cdots(9)$$

となり他の諸常數も (6) 式を用いて，第 8 表の如く

Table 7. Values of B_v, D_v and H_v.

(A) Values of B_v

v \ Observer	C. R. Jeppesen[10]	Y. Tanaka[13]	Present study
0	19.457cm^{-1}	19.448 cm^{-1}	19.494cm^{-1}
1	18.482	18.441	18.474
2	17.652	17.653	17.695
3	16.933	16.824	16.874
4	16.265	16.188	16.195
5	15.626	15.689	15.604

(B) Values of D_v

v \ Observer	C. R. Jeppesen[10]	Y. Tanaka[13]	the present study
0	−0.015838cm^{-1}	−0.015899cm^{-1}	−0.01742cm^{-1}
1	−0.013571	−0.013862	−0.01472
2	−0.011791	−0.012062	−0.01264
3	−0.010416	−0.010589	−0.01056
4	−0.009243	−0.009072	−0.00903
5	−0.008162	−0.008221	−0.00833

(C) Values of $H_v \approx H_e$

C. R. Jeppesen	Y. Tanaka	the present study
2.916×10^{-5}cm^{-1}	2.0313×10^{-5}cm^{-1}	2.30×10^{-5}cm^{-1}

27) O. W. Richardson and P. M. Davidson: Proc. Roy. Soc., A. 123 (1929), 54, 466.

Table 8. Rotational and vibrational constants of H_2 in its first excited state.

	Y. Tanaka	C. R. Jeppesen	Present study
B_e	19.984 cm^{-1}	19.987 cm^{-1}	20.1325 cm^{-1}
α_e	1.1077 〃	1.19556 〃	1.41344 〃
γ_e	0.063614 〃	0.1292308 〃	0.29025 〃
D_e	−0.017111 〃	−0.017188 〃	−0.018979 〃
β_e	——	——	−0.0031528 〃
H_e	2.0313×10^{-5} 〃	2.9160×10^{-5} 〃	2.30×10^{-5} 〃
ω_e	1356.52	1357.302 〃	1311.41 〃
$2\omega_e x_e$	45.715	39.931 〃	65.008 〃
k_e	——	——	5.10633×10^{4} dynes/cm
I_e	1.3840×10^{-40} gcm^2	1.38381×10^{-40} gcm^2	1.3899×10^{-40} gcm^2
I_0	——	——	1.4354×10^{-40} 〃
I_1	——	——	1.5147×10^{-40} 〃
I_2	——	——	1.5813×10^{-40} 〃
I_3	——	——	1.6583×10^{-40} 〃
I_4	——	——	1.7278×10^{-40} 〃
I_5	——	——	1.7933×10^{-40} 〃
r_e	1.2905×10^{-8} cm	1.2905×10^{-8} cm	1.2887×10^{-8} cm
r_0	——	——	1.3095×10^{-8} 〃
r_1	——	——	1.3453×10^{-8} 〃
r_2	——	——	1.3745×10^{-8} 〃
r_3	——	——	1.4076×10^{-8} 〃
r_4	——	——	1.4368×10^{-8} 〃
r_5	——	——	1.4638×10^{-8} 〃

得られた．但し，H_v の値は殆んど v の値に依つて變化しないと考えられるので，$v=0$ で求めた H_0 の最確値をすべての v に亙つて使用した．尚第7，8表に二，三の研究者の得た結果をも併記した．

（D） 廻轉エネルギー函數及び帶の原點の値

$1s\sigma\ {}^1\Sigma_g^+$ 及び $2p\sigma\ {}^1\Sigma_u^+$ 狀態に對する廻轉エネルギー函數の係數，即ち，B_v, D_v 及び H_v はすべて前項（B），（C）に於て求められた．これらの狀態の廻轉エネルギー函數の値を一括して第9表に揭げ C. R. Jeppesen のそれと比較した．

又，よく知られた關係

$$\left.\begin{aligned}\nu&=\nu_0+F'(K+1)-F''(K)=R(K)\\ \nu&=\nu_0+F'(K-1)-F''(K)=P(K)\end{aligned}\right\}\quad\cdots\cdots(10)$$

を用ひて第9表の $F_v(K)$ の値から，$2p\sigma\ {}^1\Sigma_u^+\leftarrow 1s\sigma$

Table 9.

(A) Values of $F_v(K)=B_v(K+\frac{1}{2})^2+D_v(K+\frac{1}{2})^4+H_v(K+\frac{1}{2})^6$ for $1s\sigma\ {}^1\Sigma_g^+$ state.

(i) Present values.

v \ K	0	1	2	3	4	5	6
1	14.09	126.61	350.63	684.08	1123.97	1666.52	2307.25
2	13.36	120.13	332.63	648.88	1065.96	1580.19	2187.22
3	12.65	113.74	314.92	614.24	1008.84	1495.13	2068.87

(ii) C. R. Jeppesen's values

v \ K	0	1	2	3	4	5	6
1	14.10	126.68	350.80	684.36	1124.35	1666.92	2307.53
2	13.38	120.22	332.88	649.34	1066.68	1581.18	2188.45
3	12.67	113.86	315.24	614.86	1009.91	1496.77	2071.25

(B) Values of $F_v(K)=B_v(K+\frac{1}{2})^2+D_v(K+\frac{1}{2})^4+H_v(K+\frac{1}{2})^6$ for $2p\sigma\ ^1\Sigma_u^+$ state.

(i) Present values.

v \ K	0	1	2	3	4	5	6
0	4.87	43.77	121.16	236.22	387.80	574.38	794.26
1	4.61	41.49	114.89	224.13	368.35	546.00	755.93
2	4.42	39.75	110.11	214.92	353.35	524.37	726.82
3	4.21	37.91	105.05	205.16	337.55	501.41	695.81
4	4.04	36.39	100.87	197.07	324.43	482.27	669.85
5	3.90	35.06	97.20	189.94	312.75	465.03	646.13

(ii) C. R. Jeppesen's values.

v \ K	0	1	2	3	4	5	6
0	4.86	43.70	120.99	235.02	387.75	574.89	799.98
1	4.62	41.52	114.99	224.42	368.94	547.47	758.84
2	4.41	39.66	109.87	214.52	352.86	523.99	725.95
3	4.23	38.05	105.43	205.92	338.86	503.50	699.02
4	4.07	36.55	101.30	197.91	325.82	484.36	672.89
5	3.91	35.12	97.35	190.25	313.32	466.02	647.83

Table 10. Deslandres table (scheme of origin) of the Lyman progression of H_2 (with horizontal and vertical differences).

v' \ v''	1		2		3
0	86054.34 *1319.65*	*3927.46*	82126.88 *1319.76*	*3696.66*	78430.22 *1318.88*
1	87373.99 *1282.06*	*3927.35*	83446.64 *1280.67*	*3697.54*	79749.10 *1287.12*
2	88656.05 *1248.07*	*3928.74*	84727.31 *1247.63*	*3691.09*	81036.22
3	89904.12 *1213,64*	*3929.18*	85974.94		
4	91117.76 *1182.12*				
5	92299.88				

$^1\Sigma_g^+$ の各帯の原點を計算することが出來る．その結果を第10表に示す．

(E) 結　言

本實驗に於ては，前述の如く，吸收スペクトルとしては珍らしい $v''>0$ の v' 系列が出て居り，此れを解析して基底狀態の諸常數を決定し得たのであるが，此れ等の v' 系列のスペクトルは，唯，水素の壓力を增したので，振動エネルギーの大きな $v''=1,2,3$ 等の狀態に存在する分子の數が多くなつた爲と考えられる．何故なら，壓力が 10^{-2}mmHg 程度では $v''=0$ の系列のみしか現れず，10^{-2}mmHg 程度でも全く同樣であるが，10mmHg 程度の高壓にすると，常に $v''=0$ の v' 系列の外に，$v''>0$ の v' 系列が添加されるからである．一方，寫眞から見られる如く $v''=0$ の v' 系列の吸收は，$v''>0$ の v' 系列のそれよりも遙かに强い事がわかる．それ故，各帶の相對的な强度は，壓力に殆んど關係して居らず，$v''>0$ の v' 系列が低壓の時に現れなかつたのは，$v''>0$ の狀態にある分子

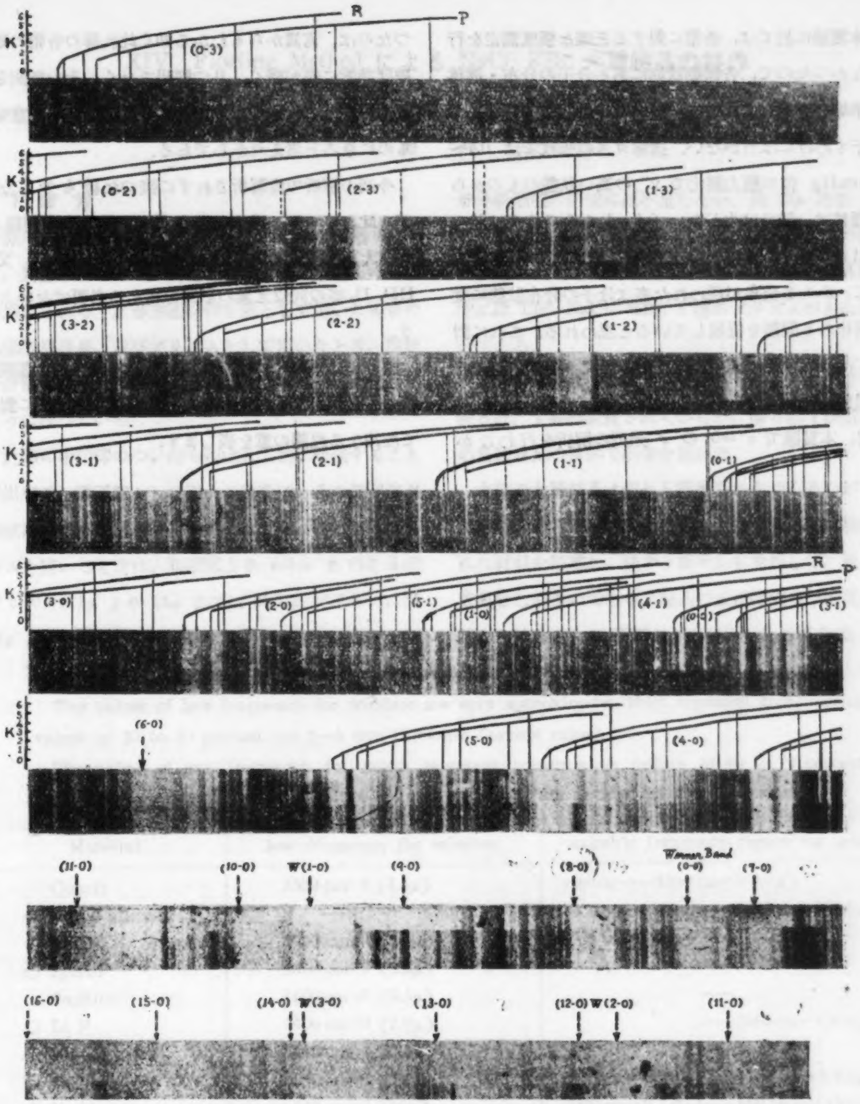

Fig. 3. Absorption spectrum of hydrogen molecule in the extreme ultaveolet.

の數が僅少で，その爲吸收も極めて弱く寫眞乾板に感じなかつた爲であり，高壓の時に現れたのは $v''>0$ の狀態の分子の數が，低壓時の $v''=0$ の分子數と比肩し得る程度に增加した爲であると考えられる。

又，放電管は separation pumping をしてゐるので，その放電狀況は分光器內のガス壓に無關係にほゞ一定であると考えられ，從つて分光器內のガス分子の溫度分布がガス壓の變化に伴つて帶の相對强度に激變を生ぜしめるとも考えられず，放電管中の水素分子の吸收に依るものとも考えられない。

又，他の可能性としては，分光器內の $v''=0$ の分子が吸收で上位狀態に遷移した後，再び基底狀態の $v''>0$ の狀態へ移ると同時に吸收に依つて上位狀態に移り，基底狀態えの遷移に際して出した光は他の分子に依て吸收されると云ふ事が考えられる。しかし，これに對しては今の處何にも云えない。

本實驗に於ては，各帶に對する正確な强度測定を行わなかつたので，各振動狀態にある分子の分布・遷移確率等を考慮して，これに對する定量的な解釋をこゝに下すわけには行かない．通常ガスの吸收では 0.1〜10mmHg 位の壓力變化で v'' の高い狀態のものからの遷移は一般には生じない（$v''=1$ からのものは時々見出される．例えば CO の吸收に於て）のに水素に於て，かゝる現象が現われた事は分子の分布狀態に就て興味ある問題を提起していると思われる．これに對しては，ガス壓の變化に伴う帶の强度の變化の精確な測定を行わねばならない．

尙，本實驗で $v''=0$ の v' 系列の解析を行わなかつたのは，寫眞からもわかる如く此れ等の各帶の廻轉線は非常に幅が廣く，且つ鮮明でなく，その爲測定の誤差が極めて大きくなり，解析の結果が全く無意味なものになると考えたからである．

今回の解析で尙解析されずに殘つた線も少くないが，此れ等の線は恐く各帶の K 値の大きな廻轉線と，v' の大きな帶の廻轉線ではないかと考えられる．又，HD, D_2 等の同位元素の影響を考える必要はないと思う．

終りに，本實驗に於て使用した眞空分光器は藤岡教授の設計・製作されたもので，此處に藤岡教授に對して深甚なる感謝の意を表します．

XIV Floating Method による NaCl, KBr 大単結晶の製作

東京教育大學光學研究所

工　藤　恵　榮

1. 緒 言

赤外線透過材料としては，一般に水晶，弗化リチウム，岩鹽，シルビン，臭化加里及び其の他種々のものが用いられる．之等透過材料を窓として用いた場合の透過限界波長，及びプリズムとして用いたとき，吸收と分散を考慮した最適波長範圍は Table 1 に掲げたようになつている．

之等の中○印のついたものは人工的に合成することが出來る．透過窓として用いる場合は，その使用波長領域に應じて適當な材料を選べばよい．けれどもプリズムを用いるときは，可視部より 6.0 μ までは LiF プリズム，5μ より 15μ までは NaCl プリズム，又 15μ より 25μ までは KBr プリズムを用いれば，近赤外線領域の研究には不足しない．只 15μ 乃至 20μ の領域では KCl プリズムが適當であるが，この領域は KBr プリズムで充分代用出來るから，近赤外線研究には LiF, NaCl, KBr 3 種のプリズムがあれば充分である．

之等の單結晶については既に多くの人々によつて研究され，又製作販賣されているが，餘りにも高價なため自給自足の目的で研究を始めた．

之等の大單結晶は何れも熔融液からつくるのが普通である．即ち電氣爐内で白金，水晶又は磁製坩堝に入れた材料を熔融し，液の１箇所から冷却して，結晶を成長せしめるのである．結晶の成長は液の下部又は上部から始められる．下部より成長せしめる場合は，主と

Table 1. Window and prism materials for infra-red use.

The values of low frequency for window are very approximate; they represent transmission values of 20 to 30 precent for 1—3 mm thickness (except mica).

The values of low frequency for prism represent transmission values of 40 to 70 percent for 10 cm base length, and the values of high frequency are decided by the dispersion.

Material	low frequency for window	suitable frequency region for prism
Quartz	3300 cm^{-1} (4.4μ)	visible——3300 cm^{-1}(3.0μ)
○ Fused silica[1)]	——	4000 cm^{-1}(2.5μ)——2800 cm^{-1}(3.5μ)
Mica	1900 cm^{-1} (5.3μ)	——
○ Spinel	1800 cm^{-1} (5.5μ)	——
Saphire	1600 cm^{-1} (6.5μ)	——
○ Li F	1400 cm^{-1} (7.0μ)	——1660 cm^{-1}(6.0μ)
○ Fluorothene[2)]	1400 cm^{-1} (7.0μ)	——
○ CaF_2[3)]	950 cm^{-1} (10.5μ)	3300 cm^{-1}(3.0μ)——1100 cm^{-1}(9.0μ)
○ NaCl	650 cm^{-1} (16μ)	2000 cm^{-1}(5.0μ)——660 cm^{-1}(15μ)
○ KCl	420 cm^{-1} (24μ)	660 cm^{-1}(15μ)——500 cm^{-1}(20μ)
○ KBr	350 cm^{-1} (28μ)	530 cm^{-1}(19μ)——400 cm^{-1}(25μ)
○ AgCl	350 cm^{-1} (28μ)	——500 cm^{-1}(20μ)[4)]
○ KI	——	——330 cm^{-1}(30μ)
○ CsBr[5)]	beyond cm^{-1} (38μ)	400 cm^{-1}(25μ)——250 cm^{-1}(40μ)
○ Tl(Br+I)[6)]	200—170 cm^{-1} (50-60μ)	——

1) Mansel Davies, J. Chem. Phys. 18 (1950) 398;　2) J. S. Kirby-Smith and E. A. Jones, J. Opt. Soc. Am. 39 (1949) 780;　3) Harshow chemical Company, Cleveland, Ohio; D. C. Stockborger, J. Opt. Soc. Am. 39 (1949) 731;　4) I. W. Tilton, E. K. Plyler, and R. E. Stephans, J. Opt. Soc. Am. 40 (1950) 540;　5) E. K. Plyler and F. P. Phelps, J. Opt. Soc. Am. 41 (1951) 209;　6) KRS-5, O. F. Tuttle and P. H. Egle, J. Chem. Phys. 14 (1946) 571.

して熱傳導率のよい白金坩堝を用い，底部を錐狀にして，その尖端から結晶を成長[7)-13)]させ，同時に坩堝を徐々に下降せしめて結晶の成長を助長せしめる．之はよく尖端坩堝法と呼ばれている．上部より成長させる場合は，水又は空氣の冷却管を用い，その尖端から結晶を成長[14)-20)]せしめ，同時に結晶を引上げて，その成長を助長せしめる．之は又釣上法と呼ばれている．

單結晶製造に關しては，從來の研究を綜合して，次の一般原則が擧げられる．

（A） 單結晶にするための條件．

（1） 結晶の生成は熔融液の一點から始めねばならない．でないと坩堝中に數箇の結晶の成長が始まり單結晶にならない．

（2） 熔融液中では溫度の垂直勾配が强くなくてはならない．之によつて結晶は順次上方に，又は下方に向つて成長し，熔融液中に二つ以上の結晶が成長しない．

（B） 歪を去るための條件．

（1） 結晶が全部柔軟である間は，結晶全體が一様な溫度であることが必要である．

（2） 融液全體を結晶にするときは，結晶を坩堝から取り出して，別に冷却することが必要である．

かくして Strong[17)] は白金尖端坩堝を用い，下から冷却すると同時に，電氣爐を徐々に上昇せしめ融液全部を結晶させた後，坩堝を逆にして再び加熱し，坩堝と結晶の接觸部のみを熔融して結晶を取り出し，別の爐に移して徐々に冷却し，大單結晶を得ることに成功した．

大型の白金坩堝があれば尖端坩堝法を採用する方が最もよい．けれども之の得られない所では，水晶又は磁製坩堝を用いる外ないが，之等の坩堝は薄肉にして尖端坩堝としても，熱傳導率が惡いために，單結晶にするための第一條件を滿足さすことが困難である．從つて之等の坩堝を用いるときは，從來釣上法が採用されて來た．こゝではこの釣上法を改良し，釣上を行はずに，成長した結晶を浮かしながら更に大きな單結晶を成長せしめる所謂浮遊法を行つた．この方法では，大單結晶にするファクターは只溫度調節だけであるから，溫度の調節を連續且つ自動的にすれば，簡單に且つ確實に，大單結晶を得ることが出來る．

只 LiF はその蒸氣の腐蝕性が强く，水晶又は磁製坩堝が容易に侵され，不純物が混入して單結晶にならない．從つて LiF 單結晶は何れの方法を採用するにしても白金坩堝が必要であろう．

2. 裝　置

最初用いた電氣爐は內爐と外爐から成る二重爐で，外爐は溫度補償用として材料の融點よりも約 50°C 低い一定溫度に保ち，內爐で細かい溫度調節を行つた．しかし外爐を用いると裝置が膨大になるに反し，その効果は左程認められないため，以後內爐のみの一重とした．その裝置全體は Fig. 1 に示した．ニクローム線はその生命を長くするために，出來るだけ太い（ϕ 2 mm）ものを用い，最大電力 3.5 KW となるように設計した．

坩堝は磁製坩堝で內徑 27 cm，深さ 15 cm のものを用い，その底部が爐の中央よりも少し上にあるように置く．加熱は坩堝の破損を避けるため，2 日間で約 900°C まで上昇するように，徐々に電力を增加した．電氣爐の內面で NaCl, KBr の蒸氣に觸れる部分は，アルミナとマグネシヤとの混合物を一面に薄く塗布し，ニクローム線の腐蝕を妨いだ．ニクローム線は溫度調節が鋭敏に出來るように爐の內面の溝に埋めてあ

7) J. C. Slater, Proc. Am. Acad. 61 (1925) 136; 8) S. Kyropoulos, Zeits. f. Anorg. Allgem. Chemie, 154 (1926) 208; 9) G. Tamman and G. Veszi, Zeits. f. Anorg. Allgem. Chemie, 150 (1926) 255; 10) K. Korth, Zeits. f. Physik, 84 (1933) 677; 11) R. Hilsch, Angew. Chemie, 49 (1936) 69; 12) H. Walther, Rev. Sci. Inst. 1 (1937) 406; 13) 內田，八木，應用物理, 16 (昭和 22 年第 3—5 號) 65; 14) F. Stöber, Proc. Amer. Acad. Sci. 60 (1925) 305; ZS. f. Krys. 61 (1925) 299; 15) Bridgeman, Proc. Am. Acod. Art. Sci. 60 (6925) 305; 16) H. C. Ramsberger and E. H. Melvin, J. Opt. Soc. Am. 15 (1927) 357; 17) J. Strong, Phys. Rev. 36 (1930) 1263; 18) Schneider, Phys. Rev. 49 (1936) 341; 19) D. C. Stockbarger, J. Opt. Soc. Ami. 27 (1937) 416; Rev. Sci. Inst. 7 (1936) 133, 10 (1939) 205; 20) H. C. Kremmer, Ind. Eng. Chem. 32 (1940) 1478.

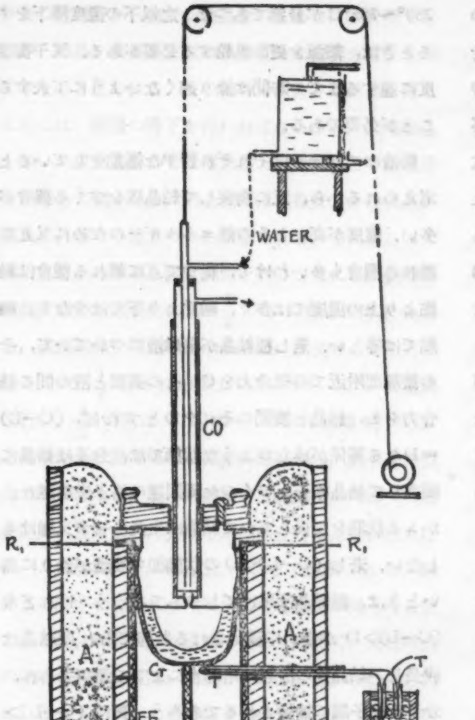

Fig. 1. Apparatus for the production of single crystals. Upper; A, Asbest; E. F, furnace; Cr, Crucible; Co, Cooler; T, thermocouple, Lower; power suply (left) and thermoregulator (right), S. M, synchronous motor; M. S, mercury switch; G, galvanometer; M. A, milliammeter.

る．Bは坩堝の支柱で水晶か又は耐火性の出來るだけ細い管を用いた．之は熱容量の小さいことが必要である．でないと，底部より多結晶が成長し出し，坩堝全體の單結晶をつくることが出來ない．上部の蓋は結晶を取り出すとき便利なように突起がつけてあり，且つ結晶の成長が見られるようにのぞき穴がつけてある．このぞき穴は二箇所にあつて一方から電燈で照らせば，他方で爐の內部がよく見えるようになつている．

冷却管 CO は直徑 35 mm．長さ 60 cm の眞鍮製二重管で，外部を石綿紐で捲き，更にその上を磁製管で圍んだものである．その先端には斷面積 10 mm²，長さ 15〜20 mm の結晶（種結晶）がとりつけられるようになつている．水は爐から約 3 m 上方の，常に溢れるようにした水槽から導き，水壓を一定にしてある．

熱電對Tはアルメルクローメルで，之は通常の溫度調節器に結ばれる．用いた溫度調節器は Fig 1 の下圖右のような回路をしていて，同期電動機 S. M.，水銀開閉器 M. S. 及び檢流計Gから成り，檢流計の指針が零點（Z）より高く（H）なれば S. M によつて M. S が開き，同時に電源開閉器（Fig 1 下の左圖）Sが開く．指針がZより低く（L）なれば逆の動作をなし，電氣爐は加熱される．從つて調節器の抵抗Rと熱電對との接點を固定すれば，常に一定の爐溫を保つことが出來，又平衡溫度に達した後接點をR上で一方向に移動させれば，それに應じて爐溫を次第に高く，又は次第に低くすることが出來る．ギアー箱はRの廻轉軸を廻轉して爐溫を上げ，又約 $1\sim\frac{1}{2}$°C/h の割合で爐溫を下げることが出來るようになつている．

3. 製 法

材料は純度の高い 99.8 %のものを用い，その約 6 kg を坩堝に入れ 2 日間で約 860°C(NaCl)，又は810°C（KBr）に加熱する．NaCl, KBr の融點をそれぞれ 800°C, 740°C とすると，冷却管を入れるときの溫度は常に融點よりも約 60°C 高く熱する．冷却管の先端の種結晶は圓錐狀に削つた方がよい．次に冷却管を爐に入れて種結晶を熔融液面につけるのであるが，この操作は次のようにするのが確實である．即ち細長い水晶管を以て爐の上端から液面までの深さを測り，冷却管を種結晶の先端から測つて同じ長さの所に印をつ

け，この印の所まで徐々に入れるのである．穴からのぞきながら冷却管を入れるのは熟練者にはよいが，それでも尙不便である．液と冷却管を電氣的に回路をつくらす方法もあるが確實ではない．冷却管の種結晶が液面についたとき，更に 5〜10 mm 液中に挿入し，次いで逆に略々同し長さ引上げて冷却管を固定する．上述の操作は凡て手動で充分である．冷却管を上下するのは液と種結晶との接觸をよくするためと，液の冷却箇所を小さくして結晶の成長點を 1 箇所にするためである．

單結晶をつくるとき最も注意を要する部分は，冷却管を入れるときの液の溫度と，種結晶を入れる操作であろう．冷却管を入れるときの溫度は NaCl で 850°〜860°C, KBr で 800°〜810°C が最適である．この溫度は爐の構造によつて幾分異なるように思はれる．この最適溫度より高溫のときは種結晶が溶けてしまふ．之より低溫のときは冷却管を爐中に入れる途中で，蒸氣が種結晶の下面に凝結して粉末狀に附着する．之が液に接觸すると，その上から直ちに單結晶として成長するか，又は成長點が數箇所となる．前の場合には冷却が悪く溫度調節が困難で，單結晶となる確率が少ない．後の場合には勿論單結晶にはならない．經驗によれば，結晶が豫定通り成長しないとき取り出して見ると，必ず種結晶と成長結晶との間に白い粉末狀の微結晶の存在がたしかめられた．又單結晶の場合は上から見て殆ど完全な圓形に成長するが，多結晶の場合は劈開面の喰い違いによる線が成長結晶の上面に見られ，同時に成長が非對稱になる．

從つて冷却管を挿入する最適溫度とは，冷却管を挿入した瞬間に於いて種結晶の表面が熔け出し，次いで爐溫が冷却水によつて降下すれば液も次第に溫度降下し，逆に種結晶の尖端を成長點として結晶が成長し出す溫度である．

冷却管を挿入したとき，調節器の溫度指針を 850°C (NaCl)，又は 800°C(KBr) に固定しておくと，爐溫は次第に溫度降下を起すから，檢流計の指針も次第に零點より低くなる．爐溫が平衡溫度に達すれば檢流計の指針の動きは止む．この平衡溫度は直徑 27 cm の坩堝を用いたときは NaCl で 835°〜840°C, KBr で 780°〜785°C が最適であつた．之以下の溫度降下をするときは，熱源を更に供給する必要がある．又平衡溫度に達するまでの時間は餘り速くないように工夫することが必要である．

熔液中では分子はそれぞれ勝手な運動をしていると考えられるから，互に衝突して結晶核をつくる機會が多い．溫度が高いとその熱エネルギーのために又互に離れる機會も多いわけで，從つて互に離れる機會は融點より上の溫度では多く，融點より下では少なく，融點では等しい．若し種結晶が熔融液についていて，その接觸面附近での結合力をC，その表面と液の間の結合力をL，結晶と液間のそれをDとすれば，(C—L)＝Dなる關係が成立つような狀態では，分子は結晶に衝突して結晶格子をつくつた瞬間逆に格子點を離れ，かゝる狀態を反復していて結晶は生長もせず又融けもしない．若し (C—L)<D の狀態即ち液溫が餘りに高いときは，種結晶は融けてしまふであろう．けれども (C—L)>D が僅かに滿足される狀態であれば結晶は成長し，結晶化の潛熱は冷却水によつて運び去られ，分子は格子點に捕獲されるであろう．更に (C—L)>D なる狀態を急に形成すると，過冷却のために，結晶面の近くで分子が多くの結晶核をつくり，それらが結晶に勝手なオリエンテイションで附着するか，又は分子がポテンシャルエネルギーの最小點に至らない前に，他の分子が之の上に附着するため，その部分の結晶は他の部分の結晶と異なつたオリエンテイションを持ち，從つて全體として齊一な單結晶とならないであろう．それ故單結晶の成長は (C—L)>D が結晶面附近で如何にして緩慢に實現出來るかにかゝつている．又結晶生成は熔點附近で起るから，結晶面附近のみが熔點に近く，他の液の部分は熔點よりも高溫でなくてはならない．從つて爐溫を連續的に徐々に降下せしめて，常に上述の條件を滿足せしめるようにすれば，連續的に結晶を成長せしめることが出來るわけである．

爐溫を降下せしめるためには，直接爐溫を下げてやるか，又は冷却水の量を增してやればよいが後者は困難である．從來用いた釣上法による結晶成長は，結晶を徐々に引上げて，結晶に附着した液を，熱容量の小さい．空氣中に引出し，冷却を助けるものであつて，

少量の熔融液から細長い結晶をつくるのには有利であるが，結晶を成長さすための本質的な役目を果すものではないと思われる．この場合でも大きな結晶を得るためには，爐溫の降下を行わねばならない．又種結晶を用いた單結晶製作では種結晶と成長結晶との接觸部分が極めて細いため，釣上法では或程度大きな結晶が成長すればその重さのため切斷される．それ故こゝでは釣上を止めて專ら溫度調節を行うことにし，調節器の溫度指針を連續的に $1\sim\frac{1}{2}$°C/h の割合で降下せしめ，成長結晶を浮遊させながら更に成長せしめる方法をとつた．$\frac{1}{2}$°C/h は融點上 30°C から 10°C の範圍で行い，$\frac{1}{2}$°C/h は 10°C から 3°C の範圍で行つた．之等の結晶は熱傳導率が相當に悪いから，之以上の割合で冷却すると，液の表面での成長速度と內部での成長速度に差を來し，完全な單結晶を得ることが出來ない．この溫度降下は融點上 3°C まで繼續される．融點まで降下せしめれば坩堝全體の單結晶が得られる筈であるが，結晶成長が溫度に極めて敏感で，支柱附近の坩堝の底部は溫度が稍低いため，底部から結晶し始め，從つて之以上の溫度降下は無意味であつた．又假りに出來ても熱傳導の悪い磁製坩堝では，尖端坩堝で行われるように，再び熔かして結晶を取り出す際仲々巧く行かない．それ故融點上 3°C の所で調節器の溫度指針軸の廻轉を停止するようにして，坩堝と液の接觸部が倘熔けている狀態で，結晶の成長を中止するやうにした．この方法で直徑 25 cm，高さ 12cm の單結晶は失敗なく且つ勞力を要せずして容易に製作出來た．

4. 歪と冷却

かくして得られた結晶は，冷却管のついた狀態では，結晶內部に强い溫度勾配が存する．實際溫度調節を停止したとき，その周邊は割に柔軟で冷却管に近い部分は相當硬い．之等の結晶の熱膨脹率は相當大きいから，冷却管を取り去れば，內部に相當の歪を生ずる筈である．又熔融液が殘つているからそのまゝ冷却すれば坩堝との膨脹の差で多くの龜裂を生ずる．從つて緒言に述べた條件に從つて，先づ結晶を坩堝から挾み出し，融點附近の溫度にした燒鈍用爐に移し，融點より僅か低い溫度で約 3 時間放置する．次いで結晶生成と全然同じ方法で一樣な溫度降下をせしめ，約二週間で完全に室溫まで冷却する．冷却速度は可能な限り遲くする方がよいことは申すまでもない．之等の結晶は熱傳導率が悪いから冷却速度が速いときは反つて歪の原因となる．ちなみに室溫までの冷却日數を 1, 3, 6, 10, 14 日にした結晶の劈開面の平面度及び歪試驗器による相違は明瞭に歪が冷却日數と共に減少することを示してくれる．結晶を取り出した製造用電氣爐は，更に粉末狀材料を少量づつ徐々に入れて坩堝の破損を防ぎ，約 2 時間で必要な量とし，溫度を上げて再び結晶を製造する．かくて必要とあれば連續的に量產も出來る．

5. 結　果

この Floating Method によつては，坩堝の大きさに從つて，大きな單結晶をつくることが出來る．吾々

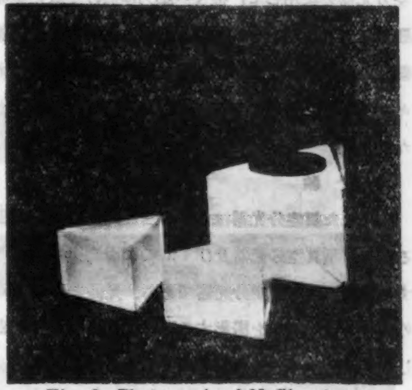

Fig. 2　Photograph of NaCl prisms.

はこの方法で得られた結晶から底長 12 cm，高さ 10cm の 60° プリズムを容易につくることが出來，又 1 個の單結晶から底長 8 cm，高さ 7 cm のプリズム 2 個を容易につくることが出來た．プリズム面の研磨は特殊な方法で行い，平面度は黃色光で 4 フリンヂ以內である．Fig. 2 ではこのプリズムの寫眞を揭げた．又結晶板は $15\times12\ cm^2$ のものが得られ，その劈開面は平面鏡と同じ程度の像が見られる程である．LiF は理論的には 1100 Å より 7 μ までの波長範圍にわたつて使用出來，非常に有用な結晶であるが，之については近い將來研究したいと思う．

最後にこの研究を實施するに際し，御指導下さいました藤岡由夫先生に衷心から御禮を申上げる次第である．

XV 酸化窒素の極端紫外部に於ける吸收スペクトルに就て

東京教育大學光學研究所・科學研究所
田中善雄・瀬谷正男・森 一夫

1. 總 說

酸化窒素の發輝及び吸收スペクトルに關する實驗はかなり多數の研究者によつて行はれているが，それ等は何れも γ-, β-, δ-, ε- 帶に關係する電子狀態についてのものであり，且つその v' の値は比較的低いものに限られている[1)-17)]. そこで我々は上記の γ-, β-, δ-, ε 帶に關係する電子狀態の高い v' について研究を進めると共に未知の電子狀態を見出すために，二種の眞空分光器を使用して，種々の壓力に於ける酸化窒素の吸收スペクトルを撮影し解析した．解析の結果6個の新しい電子狀態の存在を認めた外，γ 帶の解離エネルギー，β 帶の前期解離等に就て資料を得ることが出來た．

2. 實 驗

使用した眞空分光器は3mの凹面回折格子を內藏する斜入射型眞空分光器及び1mの凹面回折格子を內藏する垂直入射型眞空分光器である．光源として，低壓の吸收スペクトルを撮影する際にはライマン管を使用した．ライマン管の內部には，硝子又は石英製の細い管が取付けられている．容量0.45μFの蓄電器を 20000～30000 ボルトにて充電し，上記の細管中を通して放電させると極端紫外部より可視部に亘つて連續スペクトルが發揮される．高壓の吸收スペクトルの撮影の際には，放電管と分光器本體とを水晶の薄い板で境し，放電管中の水素より發揮される連續スペクトルを背影として使用した．酸化窒素は，亜硝酸曹達64gr，沃度加里 38 gr，水 225 gr の混合液を濃硫酸中に滴下して發生させ，五酸化燐を入れたフラスコ中に貯えて充分乾燥させたものを使用した．撮影中は一方から新しい酸化窒素を分光器本體に流入させるとともに，排氣孔から眞空ポンプにて排氣し，常に新しい酸化窒素が一定壓力を保つように調節した．此のようにしたのは露出に比較的長時間を要するので，分光器內部から發生する不純ガスの濃度を出來るだけ下げるためと，ライマン管を光源に使用する場合には，管中にて酸化窒素が一部分解して酸素，窒素等を生ずるので，絶えずガスを交換する必要があるからである．壓力は 0.1 mm Hg 程度より 180mmHg まで變化させて撮影した．寫眞中には水蒸氣の吸收が現れることがあるが，これは分光器の本體中に五酸化燐を入れて一晝夜放置しておくと殆ど除去出來る．

3. 結 果

ライマン管を光源として使用するときは，酸化窒素の一部は放電管中で分解する．このことは，寫眞中に窒素の原子線が吸收線となつて多數現はれることによつて明かである．又放電管中の石英或は硝子製の細管の一部分が蒸發して原子狀の酸素及び珪素を生ずることも吸收線から判る．從つてこれ等の原子狀元素が再結合して，窒素，過酸化窒素，亜酸化窒素，酸素等の分子を生ずる可能性が考へられる．酸素，窒素の極端紫外部に於ける吸收はよく調べられているので，それ等の結果と寫眞とを比較して見たが，殆ど吸收として

---

1) S. W. Leifson; Astrophys. J. 63 (1926) 73; 2) M. Lambrey; Ann. de. physique. 14 (1930) 93; 3) G. Herzberg & L. G. Mundie; J. Chem. Phys. 8 (1940) 263; 4) R. Schmid; Zeits. f. Phys; 64 (1930) 84; 64 (1930) 279; 49 (1928) 428; 59 (1929) 42.; 5) M. Guillery; Zeits. f. Phys. 42 (1927) 121; 6) A. G. Gaydon; Proc. Phys. Soc. 56 (1944) 85; 56 (1944) 95; 7) H. J. Bernstein & G. Herzberg; J. Chem. Phys. 15 (1947) 77; 8) Y. Tanaka; Sci. Pap. Inst. Phys. & Chem. Res. 39 (1942) 456; 43 (1949) 160. 9) A. G. Gaydon; Nature 150 (1942) 406; 10) M. Hellermann; Zeits. f. Phys. 104 (1936) 417; 11) E. A. Jenkins, H. A. Barton, R. S. Mulliken; Phys. Rev. 30 (1927) 150. 175; 12) H. P. Knauss: Phys. Rev. 32 (1928) 417; 13) J. Kaplan; Phys. Rev. 37 (1931) 1406; 14) R. S. Mulliken; Phys. Rev. 46 (1934) 144; 15) A. L. Hughes & A. A. Dixon; Phys. Rev. 10 (1917) 495. 16) C. A. Mackay; Phys. Rev. 24 (1924) 319; 17) H. D. Haystrum, J. J. Tate; Phys. Rev. 59 (1941) 354.

は現れていないことが判つた．過酸化窒素[23)−27)]，亜酸化窒素[18)−22)]については研究資料に乏しいが，少くとも現在知られているそれ等の吸收帯と一致するものは寫眞には現れていない．從つて寫眞に現はれた吸收は一應全部が酸化窒素によるものとして解析した．又多くの帶は γ 或は δ 帶と構造がよく似ているので．此の點からも酸化窒素の吸收によるものと考へるのが妥當である．過酸化窒素，亜酸化窒素等の吸收については目下實驗を進めているので近く結果を發表できると思ふ．

（I） 新しい電子狀態について

3 m 斜入射型眞空分光器は構造上 2000 Å より長波長の領域は撮影不可能であり，又 1300 Å より短波長の領域は吸收帶が密集しているので，解析は非常に困難である．そこで今回解析したのは 1300 Å $<\lambda<$ 2000 Å の間に限つた．從來から知られている β-, γ-, δ-, ε-帶は今回の實驗に於ても明瞭に認めることが出來た．第1圖は酸化窒素の吸收スペクトルの概觀を示す．

これ等の帶について解析を進めた處，從來知られていなかつた新しい6個の電子狀態の存在することが判つた．

蔡東國は酸化窒素の極端紫外部に於ける發輝スペクトルを撮影中未解析の多くの帶を見出した．それ等は我々の求めた6個の電子狀態から基底電子狀態への遷移であると考へられるものが非常に多い[28)]．

a) A—系列　各種の構造は γ-, δ- 帶と非常によく似ている．短波長側に shade して强度も比較的强い。Q-heads の間隔は約 120 cm^{-1} で酸化窒素の $X^2\Pi$ 分離と一致する．從つて上位電子項は $^2\Sigma$ であると思はれる．A_1, A_2, A_4 は完全に他の帶と分離している

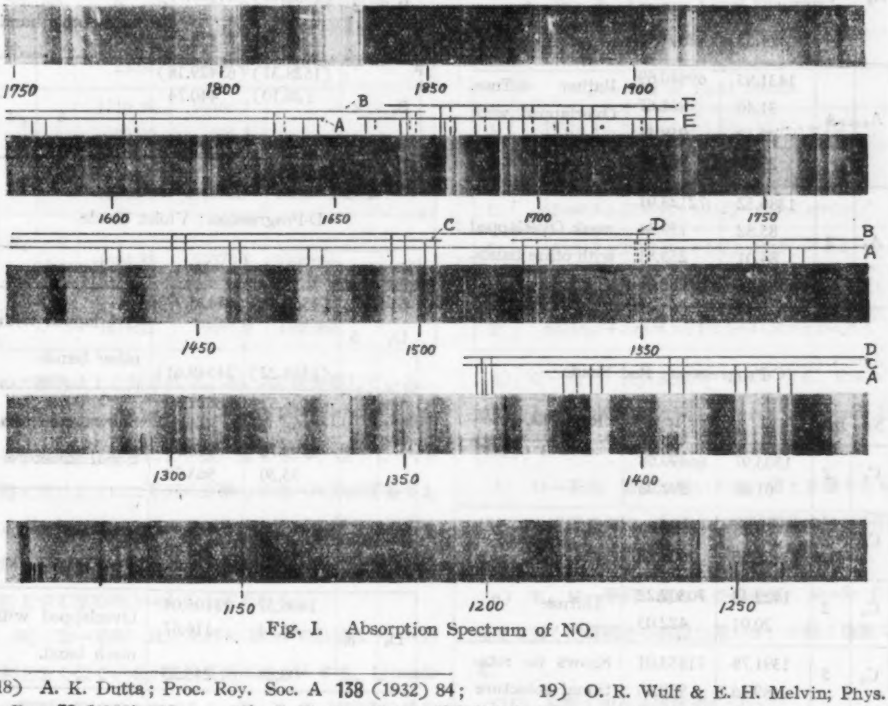

Fig. I.　Absorption Spectrum of NO.

18) A. K. Dutta; Proc. Roy. Soc. A 138 (1932) 84;　19) O. R. Wulf & E. H. Melvin; Phys. Rev. 39 (1932) 180;　20) L. Henry: Nature 134 (1934) 498;　21) P. K. Sen-Gupta; Nature 136 (1935) 513;　22) H. Sponer & L. G. Bonner; J. Chem. Phys. 8 (1940) 33;　23) L. Harris, etc; J. Chem. Phys. 8 (1940) 765;　24) P. M. Lambrey; Ann d. Phys. 14 (1930) 95; C. R. 188 (1929) 251;　25) L. Harris; Proc. Nat. Acad. 14 (1928) 690;　26) L. Harris & G. W. King; J. Chem. Phys. 8 (1940) 775;　27) A. Inescu; C. R. Acad. Roum. 1 (1937) 388. J. de Phys, et la Rad. 8 (1938) 369;　28) 蔡東國; 光の科學, 1 (1951) 85.

Table I.

A-Progression ; Violet shade

No,	Int	λ	ν	Remarks.
A_1	2	1646.92	60719.40	
		46.30	742.27	
		43.62	841.31	
		42.97	865.38	
A_2	3	1585.86	63057.25	
		85.15	085.51	
		82.71	182.76	
		82.15	205.13	
A_3	3	1529.98	95360.33	Overlapped with other strong bands.
		29.29	339.82	
		27.40	470.73	
		26.69	501.18	
A_4	5	1478.41	67640.23	Overlapped with other bands.
		77.55	679.60	
		75.35	780.52	
		74.83	804.42	
A_5	4	1431.83	69840.69	Rather diffuse. Overlapped with other bands.
		31.40	861.67	
		29.42	958.44	
		29.07	975.57	
A_6	2	1386.52	72123.01	weak. Overlapped with othre bands.
		85.82	159.44	
		84.01	253.81	
		83.45	283.06	

B-Progression ; Red Shade

No.	Int.	λ	ν	Remarks.
B_1	2	(1669.75)	(59889.20)	
		(69.15)	(910.73)	
		65.75	60031.57	
B_2	2	(1636.99)	(61087.79)	
		(36.74)	(097.05)	
		33.79	207.37	
		33.48	218.99	
B_3	2	(1606.93)	(62230.46)	
		(06.68)	(240.14)	
		03.50	62363.57	
		03.29	371.74	
B_4	2	(1578.47)	(63352.48)	
		(78.11)	(366.93)	
		75.37	477.15	
		75.08	488.83	
B_5	2	(1552.41)	(64415.97)	Overlapped with many other bands.
		49.22	548.61	
B_6	2	(1528.37)	(65429.18)	
		(28.10)	440.74	
		25.10	569.47	

C-Progression : Red Shade

No.	Int.	λ	ν	Remarks.
C_1	2	1503.97	66490.68	
		01.68	592.08	
C_2	2	1459.28	68526.94	
		57.55	608.28	
C_3	2	1422.43	70302.22	Diffuse
		20.01	422.03	
C_4	5	1391.78	71853.01	Shows no rotational stucture
		89.46	970.40	
C_5	4	1367.41	73130.95	Shows no rotational structure
		65.84	215.01	

D-Progression ; Violet Shade

No.	Int.	λ	ν	Remarks.
D_1	3	(1552.41)	(64415.97)	Overlapped with other bands
		(1549.22)	(14548.61)	
D_2	5	1496.52	66821.69	Shows no rotational structure
		96.02	844.02	
		1493.72	946.95	
		93.30	965.78	
D_3	5	1446.75	69120.44	Do
		45.27	215.16	
		44.77	191.22	
D_4	5	1406.37	71105.04	Overlapped with oterh band.
		06.14	116.67	
		03.64	243.33	
D_5	3	1368.44	73075.91	
		66.66	171.08	

E-Progression ; Red Shade

No.	Int.	λ	ν	Remarks.
E_1	0	1720.28	58130.1	
E_2	1	1703.03	58718.9	
E_3	5	1691.17 89.07	59130.7 204.2	
E_4	4	1678.84 76.65	59564.9 642.1	
E_5	2	1665.78 ?	60031.7	Overlapped with other bands.
E_6	1	1657.11	60346.0	

F-Progression ; Red Shade.

No.	Int.	λ	ν	Remarks.
F_1	0	1725.37 23.02	57958.6 58037.6	
F_2	2	1710.39 08.40	58466.2 534.3	
F_3	2	1695.70	58972.7	Overlapped with other Bands
F_4	0	1684.35	59370.1	Diffuse.
F_5	1	1675.27	59691.9	Diffuse.

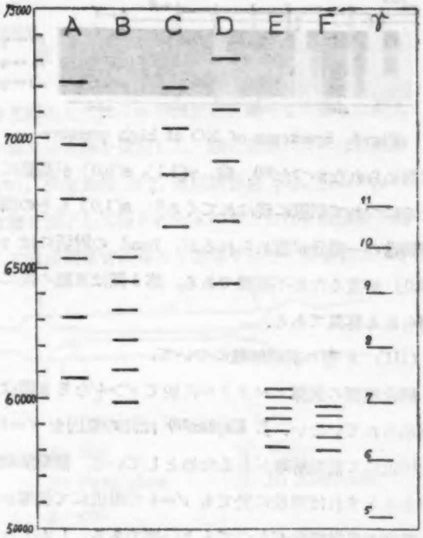

Fig. 2. Energy Level Diagram.

Table 2.

	Formula of Band Heads.
A	$59576.8+2353.6(v+1/2)-42.7(v+1/2)^2$
B	$59409.3+1244.7(v+1/2)-22.7(v+1/2)^2$
C	$65460.5+2306.7(v+1/2)-129.2(v+1/2)^2$
D	$63120.2+2612.9(v+1/2)-90.9(v+1/2)^2$
E	$57830.0+629.7(v+1/2)-31.3(v+1/2)^2$
F	$57766.7+553.9(v+1/2)-27.9(v+1/2)^2$

ので構造はよく判るが A_3, A_5, A_6 は重畳している. ΔG 曲線は γ-, ε- 帯を同一の系列と見做した時に生ずる不規則性に非常によく似た値を示す. 從つて γ-, ε- 帯と同じように二系列に分離して考へた方が妥當であるかも知れない. 第1表は6個の系列の測定値であり, 第2圖はエネルギー準位を示す. 第2表は最小二乘法によつて求めた head の公式である.

b) B一系列　此の系列も head の狀態は γ-, δ-系列とよく似ているが長波長側に shade する. Q-heads の間隔は約 120 cm である. B_1, B_1, B_3 は完全に他の帯と分離しているので回轉構造もよく判る. 上位項は $^2\Sigma$ であらう.

c) C一系列　長波長側に shade する. shade は明瞭であるが回轉構造は殆ど見られない. head の間隔は約 110 cm^{-1} である.

d) D一系列　强度は强いが他の帯と重疊するものが多い. 短波長側に shade し回轉構造は殆ど不明である.

e) E, F一系列　何れも長波長側に shade する. 强度も强く回轉構造の明瞭な帯が多いが頗る複雜である.

(II)　高壓で現れる吸收帯について

我々の實驗では 180 mmHg まで壓力を高めて實驗を試みたが γ(0-1) 2370 Å より長波長側には吸收帯

29) I. J. Bernstein & G. H. Herzberg; J. Chem. Phys. 15 (1947) 77.

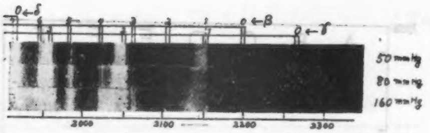

Fig. 3. Spectrum of NO at high pressure.

は認められなかつた[29]．尙，γ(1.1)，β(0,0) が高壓になるにつれて明瞭に現はれてくる[8]．β(1,0) もその回轉構造の一部分が認められるが，head の附近には γ (1.0) が重るため不明瞭である．第3圖は高壓の際に得られる寫眞である．

(III) β 帶の前期解離について，

酸化窒素の發揮スペクトルに於て $v'>4$ なる β 帶は認められていない．J. Kaplan[18] は此の原因を $v'=4$ の附近にて前期解離があるためとしている．前期解離があるとすれば吸收に於ても $v'=4$ の附近にて何等かの强度の異常變化があつてもよい筈である．しかしながら今回の寫眞を調べてみたが，$v'=3,4,5$ の附近では强度の異常變化は認められなかつた．從つて Kaplan の言ふような前期解離があるとしてもその割合は非常に小さいものと思はれる[13]．

尙，此の附近は 1 m の回折格子を有する眞空分光器を使用したので，回轉線の太さについては分散が小さく調べることが出來なかつた．

(IV) γ (ε) 系列上位電子狀態の解離について

γ(ε) 系列の吸收は $v'=11$ まで測定出來たので解離成生物について考察してみた．從來信ぜられていた解離成生物は $N(S^4)+O(^3S)$ で $X^2\Pi$ の基底狀態より 14.3eV である[30]．しかし ΔG 曲線は (9—0) 附近より急速に下方に曲るため曲線の先端を切線方向に延長したとしても 8.7 eV 程度である．これは解離エネルギーの上限を與へるものと解釋されるので解離成生物は $N(^2P)+O(^3P)$ 或はこれよりも更にエネルギーの低い狀態であらうと考へられる．

(V) 可視部に於けるスペクトルとの關係．

最近可視部のスペクトルより新しい電子項の發見が報告されている[31]，發表された常數を用ひその電子項の $v'=0, 1, 2, 3, \cdots\cdots$ の波數を求めてみると 60863, 63205, 65515, 67793, ……となる．今回測定したA系列から得られる値は 60865, 63205, 65501, 67804……でかなり良い一致が得られる．從つて M. W. Feast の發見したものは我々のA系列と同一の電子項に關係するものである，A系列は $X^2\Pi,\rightarrow E^2\Sigma+$ であると決論出來る．$X^2\Pi, E^2\Sigma+$ の B′, B″ 値を用ひて P, Q, heads の間隔を求めてみると，今回の實驗で得られた値より小さな値が得られる．此の原因は Q head の測定が不確實であるためか或は $X^2\Pi, E^2\Sigma+$ の B″ B′ 値に誤差があるためかは更に檢討を要する．

4. 結　語

我々の撮影した寫眞の中には尙ほ未解析の强い帶が多數殘されているので，これ等についても更に解析を進める予定である．我々の見出した電子項と發揮スペクトルとの關係については小型眞空分光器により研究を續行中である．

此の研究は交部省より交付せられた科學研究費によつて行はれたものであり，又光學研究所長藤岡先生には熱心なる御指導と御援助をいたゞいた．玆に記して厚く御禮申上げる．

30) G. Herzberg; *Molecular Sfructure and Moleeuar Spectra I* p. 453.　31) M. W. Feast; Canadian J. of Res. A 28 (1950) 488.

XVI 極端紫外部に於ける酸化窒素の發揮スペクトルに就いて

東京教育大學光學研究所
田 中 善 雄・蔡 東 國

1. 緒 言

酸化窒素 (NO) の帶スペクトルの研究は今まで，多くの人達によつてなされて來た．從來知られてゐる酸化窒素の帶系は四つあつて，γ-帶，β-帶，δ-帶，ε-帶，と名づけられてゐる．これらはそれぞれ勵起狀態の電子項 $A^2\Sigma$, $B^2\Pi$, $C^2\Sigma$ $D^2\Sigma$ と基底狀態 $X^2\Pi$ との間の遷移であることが知られてゐる．

1926 年 S. W. Leifson[1] は酸化窒素の吸收スペクトルを研究したが，γ 帶系の $v'\leqq3$ と $v''=0$ との遷移による 4 つの帶スペクトルの强度は普通であるが，$v'\geqq4$ と $v''=0$ との遷移による帶スペクトルは ε 帶系の帶スペクトルと重なる爲に ε 帶系に覆われて見られないと述べてゐる．その後 G. Herzberg と L. G. Mundie[2] は Leifson[1] の實驗結果を再檢討して，これは γ 帶系の $v'=4$ の所で前期解離が起つてゐる爲に，强度の不規則性が生ずるのであるとして ε 帶系に覆はれてゐるといふ考へ方を否定した．1944 年 A. G. Gaydon[3] は酸化窒素の發揮スペクトルから γ 帶系と ε 帶系を論じ，强度分布から γ 帶系と ε 帶系は別個のものである事を主張し，G. Herzherg と L. G. Mundie[2] の說に反對した．その後 A. G. Gaydon[3] や小川[4] の回轉線解析から得られた分子常數が一致することによつて，ε 帶系の存在は不動のものとなつた．

我々は極端紫外部に γ 帶系と ε 帶系が別々に存在するものと考へる．從來の研究は可視部及び近紫外部についてのものが多いので，我々は極端紫外部に於ける酸化窒素の發揮スペクトルを研究し，これから γ 帶系と ε 帶系の存在を確め，各電子項の v' の大きい所に於ける狀態を觀察し，新しい電子項の存否を確め得ると考へ實驗を行つた．得られた結果は酸化窒素の吸收スペクトルから得られた結果とよく一致した．

2. 實 驗

分光器としては 1 m の凹面廻折格子を內藏した斜入型の眞空分光器を使用した．酸化窒素のガスは濃硫酸の中に，沃度加里 38 g，亞硝酸曹達 64g，水 225g，の混合液を滴下して得られたもので，これを濃硫酸で洗滌して直接放電管に導入し放電させた．放電管はパイ

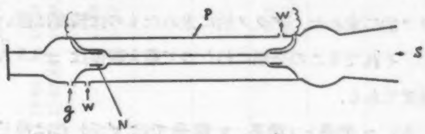

Fig 1 Discharge tube

S: Slit　　W: water
P: Pyro glass　　N: Ni Electrode
g: gas

ロガラス製で，形狀は Fig 1 に示してある．電極はニツケル板を使つた，使用した變壓器は二次側が 3 KV になつてゐて，一次側に 6 オームの抵抗を入れ，15 A の電流を流して放電させた．ガスは放電管の流入口より入れ，スリツトを通して眞空分光器本體から排氣した．放電時のガス壓は $\frac{1}{100}$ mmHg〜$\frac{5}{100}$ mmHg であり，露出時間は 7〜10 時間であつた．使用した乾板は自製のシューマン乾板である．

Comparison は適當なものがない爲 1600 Å 以下では水素の發揮スペクトルを使用した．1600 Å〜1900 Å の所では同時に現はれて來る CO の發揮帶スペクトルを使用し，1900 Å 以上では既知の酸化窒素の發揮

P: plate

Fig 2 Setting of the plate

1) S. W. Leifson: Astrophys. J. 63 (1926) 73;　2) G. Herzberg and L. G. Mundie: J. of Chem. Phys. 8 (1940) 263;　3) A. G. Gaydon: Psoc. Phys. Soc. 52 (1944) 95;　4) 小川：光の科學 1 (1951) 19;　5) 田中・瀨谷・森：光の科學 2 (1951) 80;　6) L. B. Headrick and G. W. Fox: Phys Rev. 35 (1930) 1033.

帯スペクトルを使用した. COの發揮帯スペクトルはL. B. Headrick と G. W. Fox[6]のデーターを使用した. ローランドサークルの直徑が1 mである爲に, ガラスの乾板をうまくサークルの上に曲げてセットする事が出來ないので, 乾板の小片を Fig 2 の如くセットして使用した.

3. 結果及び討論

極端紫外部に出た發揮スペクトルの中,今回は 1450 Å～2200 Å の領域だけにわたつて解析した. 波長はグラフ的に求めた. グラフ的に求めたものは精度は悪いが, それでもこの全領にわたつて最大誤差は ±0.5 Å 程度である.

A） γ 帯系とε帯系. γ 帯系では $v'\leqq 3$ 迄は殆ど問題がなく, 强度の分布から言つても何ら矛盾する所はない. Table 1には測定値と計算値をのせてある. 計算値は次の式を用ひて計算したもので, これらの常數は何れも Sponer の表にあるものを使用した. γ 帯系については Sponer の表によれば次の樣なものである.

$$\nu_e=\begin{cases}43844.3\\43965.3\end{cases}\mathrm{cm^{-1}},\quad \omega_e''=\begin{cases}1906.4\\1906.5\end{cases}\mathrm{cm^{-1}},$$

$$\omega_e'=2374.3\mathrm{cm^{-1}},\quad \omega_e''x''e\begin{cases}14.45\\14.42\end{cases}\mathrm{cm^{-1}},$$

$$\omega_e'x'e=16.3\ \mathrm{cm^{-1}}$$

又一般に波數は次の式で表はされる.

$$\nu=\nu_e+\omega e'(v'+\frac{1}{2})-\omega e'xe'(v'+\frac{1}{2})^2 -\left\{\omega e''(v''+\frac{1}{2})-\omega e''xe''(v''+\frac{1}{2})^2\right\}$$

この式を用ひて計算した値と測定値は何れも波長にして最大誤差が ±0.5 Å である. この結果によつて我々は v' の大きい所迄これを觀察する事が出來た. この中多くはε帯系と重なつてゐるが, v' の大きい所では γ 帯系とε帯系が分離してゐる事が云へる. 例へば γ 帯系の（8～0）のスペクトルは, そのQ頭の値が波長にして 1616 Å と 1612 Å である. 若しこのスペクトルをε帯系と見なせばこれはε帯系の（4～0）に相當するものである. 所がε帯系の（4～0）帯スペクトルのQ頭は波長にして 1612 Å と 1608 Å である. 我々の實驗によれば, 1616 Å と 1612Å と 1608Å の所にQ頭が見られ, しかもその强度は 1612 Å の所が一番强くなつてゐる. これはγ帯系の（8～0）帯スペクトルの第二Q頭とε帯系の（4～0）の帯スペクトルの第一Q頭が重なつてゐる爲に, 四つのQ頭が三つのQ頭として觀測され, 然も眞中のQ頭の强度が最も强く表はれてゐるのである. それ故にこれはγ帯系の(8～0)とε帯系の（4～0）が重なつて表はれてゐるものと見るべきである. この樣に三つのQ頭が見られるのは外にもある. 即ち（10～2）と（16～2),（13～5）と（9～5),（12～5）と（8～5).（11～3）と（7～3), である. これ以外のものは他のスペクトルと重なつてゐてはつきり判らない.

今迄論じた所は $\Delta v\leqq 4$ の所であつた. $\Delta v=5$ の所では, γ 帯系の（10～1),（11～2).（12～3), 等はε帯系の（5～0),（6～1),（7～2), 等と全く重なつてしまつて三つのQ頭が見られない. しかし我々はやはりこゝの領域でもγ帯系とε帯系が一緒に現はれてゐると云ひたい. それは吸收スペクトルから得られた結果[5]と比較して v' の大きい所のγ帯系のスペクトルが表はれる可能性がある事と, ε 帯系の $\Delta v\leqq 4$ 迄が現はれ $\Delta v\geqq 5$ が急に現はれなくなる特別の理由がないからである.

表2で我々はε帯系の測定値と計算値を一緒にのせてある. この計算値に使用した式は上述の式であり, 各常數は A. G. Gaydon[8]の値を使用した. 即ち次の樣な値である.

$$\nu_e=53083\ \mathrm{cm^{-1}},\quad \omega_e'=2327\ \mathrm{cm^{-1}},\quad \omega_e'x_e'=23\mathrm{cm^{-1}}$$

かくして我々はγ帯系とε帯系の存在を確認したのである.

次に Table 3 及び Table 4 で我々はγ帯系とε帯系の强度分布を書いた. これは我々の主張を正當化するのに役立つ事が出來る.

B） 新帯系 1450Å～1950Å の領域の中には, γ帯系にもε帯系にも相當しないスペクトルが現はれてゐる. これは CO のスペクトルも一致せず NO の既知のスペクトルでもない. 酸化窒素の吸收スペクトルと比較した結果[5], 吸收スペクトルの方にもこの新しい帯系が現はれてゐるので, これは恐らく酸化窒素の新帯系であらうと推測される. 吸收スペクトルの方から發見された新帯系は6つある. これを A, B, C, D,

Table 1

v'' \ v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	2269 2268.71	2154 2154.26	2052.5 2052.18	1960 1960.58	1878 1877.96	1803 1803.09	1735 1734.93	1673 1672.65	1616 1615.54							
1	2370 2369.65	2245 2245.07	2134 2134.42	2035 2035.51		1866 1866.27		1727 1726.88		1610 1610.25	1559 1558.83					
2	2478 2478.28		2222 2222.09	2115 2115.10	2019 2019.26	1933 1932.95	1855 1854.84	1784 1783.83			1605 1605.07	1555 1554.78	1508 1508.28			
3	2595 2595.24	2446 2446.50	2316 2315.73	2200 2199.77	2096 2096.26	2003 2003.42	1920 1919.63					1600 1600.05	1551 1550.84	1505 1505.31	1463 1463.07	
4	2722.5 2721.74	2559 2558.66		2290 2289.98		2078 2077.97		1907 1906.63				1647 1647.25	1595 1595.15	1547 1547.01		1461 1461.05
5		2679 2679.45	2523 2523.33				2060 2060.13			1822 1822.12	1757 1756.56		1641 1641.27	1590 1590.36		
6			2639 2638.72							1881 1881.53	1812 1811.71	1748 1747.88	1689 1689.32	1635 1635.44	1584 1583.12	1539 1539.66
7											1869 1869.43		1739 1739.40		1630 1629.74	1581 1581.16
8											1930 1929.86			1731 1731.11	1675 1675.48	
9															1723 1723.01	
10													1903 1902.87			
11															1824 1823.75	
12															1877 1877.14	

Deslandres table of the γ system. (upper figure : observed value lower figure : caluculated value)

Table 2

Deslandres table of the ε system (upper figure: observed value lower figure: caluculated value)

v'' \ v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	1881 1880.75	1803 1803.38	1734 1733.66		1612 1612.42	1559.50 1559.60		1467 1466.74				
1	1950 1949.59	1867 1866.58		1724 1724.26		1607 1606.84	1555 1555.48		1465 1465.15			
2	2022 2022.48	1933 1933.29	1853 1853.39	1781 1780.97			1601 1601.27	1552 1551.70	1506 1505.70	1464 1463.76		
3	2100 2099.76	2004 2003.78	1918 1918.08	1841 1840.60	1771 1770.77			1597 1596.79	1548 1548.36		1463 1462.74	
4		2078 2078.36		1903 1903.36		1761 1761.22		1644 1643.79	1593 1592.51			1462 1462.10
5						1818 1817.62	1752 1752.30		1638 1638.49	1589 1588.69	1543 1542.92	
6							1807 1807.14				1585 1585.29	

Table 3 Intensity distribution of the γ system

v'' \ v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	10	20	10	5	0.1	1	1	0.1	1							
1	10	4	1	4		2		2		1	2					
2	15		8	1	5	2	1	0.1			1	2		0.1		
3	15	5	2	0.1	2	1	2					0.5	2	0.1	0.1	
4	10	18		2		2		1			0.1	0.5	1	1		0.1
5		18	2				2			3	0.1		0.1	1		
6			10							0.5	0.1	0.1	5	2	1	0.1
7											1		0.1		1	1
8														1	0.1	
9															1	
10													2			
11															1	
12															0.1	

Table 4 Intensity distribution of the ε systen

v'' \ v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	1	0.5	1		1	1		0.1				
1	10	1		1		1	1		0.5			
2	8	0.5	1	1			0.1	0	0.2	0.1		
3	3	2	0.5	1	0.1			0.1	0.1		0.5	
4		3		0.1		0.1		0.1	1			0.5
5						0.1	0.1		0.1	0.1	0.2	
6							0.1				0.2	

E, F, と假りに名を附けてゐるから，これに合はせて複雑を避ける爲に同じく A, B, C, D, E, F, と名附ける事にする．發揮スペクトルの方ではこれらの新帶系の中で最後のF帶系については，大部分が他の帶スペクトルと重なつてゐる爲に，その存在を認める事が出來ないが，他の五つの帶系についてはこれを認める事が出來る．吸收の方から得られたスペクトルは分解能の大きい廻折格子を使用してゐる爲に，これら新帶系のスペクトルの狀態を知る事が出來たが，發揮スペクトルの方では分解能が小さい爲に，殆ど線スペクトルの樣になつてゐて，その Shade の方向もはつきり分らない．しかしながら吸收スペクトルから得られた各帶スペクトル—卽ち $v''=0$ と $v'\geq 0$ の遷移に當るものでこれから勵起狀態の電子項の Combination difference が分るわけである．——と基底狀態の電子項に於ける Combination difference（但し計算值）とを組合せると，我々は勵起狀態の電子項の或る振動 level から，基底狀態の電子項のそれぞれの振動 level に遷移する場合に發揮されるスペクトルを波長で知る事が

出来る．又これら新帶系は基底狀態の電子項 $X^2\Pi$ への遷移として計算すると，觀測値と割合によく一致する事から，恐らく何れも基底狀態との遷移による帶系である樣に思はれる．

a) A帶系について．紫外部の方に Shade してゐる帶系である．吸收スペクトルの方から得られた $\Delta G'$ のデーターを參照し，それと基底狀態の Combination difference をとつて，これらを組合せることによつて出て來る波長と，我々の得た發輝スペクトルを參照すると，A帶系の波長は Table 5 の樣になり，强度分布は Table 6 の樣になる．

Table 5 Deslandres table of the A system.

v'' \ v'	0	1	2	3	4	5
0	1646 1643	1585 1582	1529 1526	1478 1475		
1				1520 1518		
2	1754 1752				1512 1510	
3	1813 1811					
4	1870 1868	1794 1792				
5			1777 1775			
6				1759 1757		

Table 6 Intensity distribution of A system

v'' \ v'	0	1	2	3	4	5	6
0	0	2	2	0.1			
1				2			
2	0.1				1		
3	2						
4	0	2					
5			2				
6				0.1			

一般に

$$\Delta G' = \omega_e' - 2\omega_e' x_e' - 2\omega_e' x_e' v'$$

なる關係があるから，$\Delta G'$ から ω_e' 及び $\omega_e' x_e'$ を求める事が出來る．この樣な方法で得られた ω_e' の値は 2393cm^{-1} であり，$\omega_e' x_e'$ は 25cm^{-1} である．但し使用した $\Delta G'$ の値は振動量子數 0〜1，1〜2，3〜4，を使つた．これは $\Delta G'$ のグラフを畫くと Fig. 3. の樣になつて，この三つの値が最も信用の出來る値になつてゐるからである．

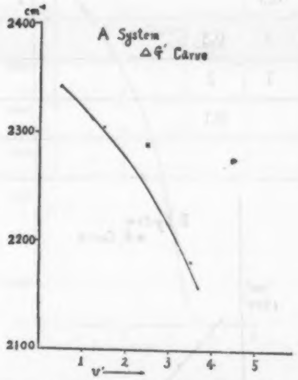

Fig. 3. $\Delta G'$ curve of the A system

b) B帶系について．A帶系になされたと同じ樣な方法でB帶系についての波長を當つて見た．その波長及び强度分布は，Table 7, 8 に示されてゐる．

この帶系は多く他の帶系と重なつてゐるので非常に判別に困難を來したが，それでも認める事が出來た．$\Delta G'$ のグラフを描くと Fig. 4 の樣になる．この中で信用のおけるものはグラフから判斷して $\Delta G'_{1/2}$ と $\Delta G'_{3/2}$ と $\Delta G'_{7/2}$ の三つである．この三つの $\Delta G'$ の値からA

Table 7 Deslandres table of the B system

v'' \ v'	0	1	2	3	4	5
0			1607 1603			
1	1723 1720	1689 1685	1657 1653	1627 1623		
2	1780 1776				1644 1640	1620 1617
3	1840 1837	1800 1797				
4	1866 1862	1902 1898		1785 1781		
5		1924 1920				
6						1931 1827

Table 8 Intensity distribution of B system

v'' \ v'	0	1	2	3	4	5
0			1			
1	1	0.1	0.1	2		
2	0.5				1	0.5
3	1	0.5				
4	1	2				
5		0.1				
6						0

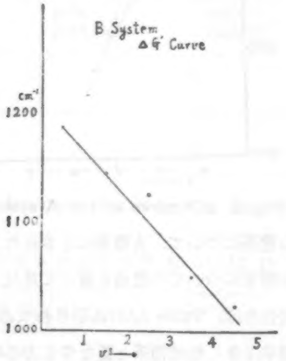

Fig. 4. $\Delta G'$ curve of the B system

帯系に用ひたと同様な式で ω_e' 及び $\omega_e'x_e'$ を求めると

$$\omega_e'=1236\ \mathrm{cm}^{-1} \qquad \omega_e'x_e'=23.5\ \mathrm{cm}$$

となる.

c) C帯系, D帯系, E帯系について. この三つの帯系は吸收スペクトルから調べた結果CとDに關しては Red Shade であり, Eに關しては Violet Shade である. A帯系に用ひたと同様な方法で波長を調べた結果は Table 9, 11, 13 の様になる. その强度分布は Table 10, 12, 14 の様になる. 残念な事にはC帯系については波長の關係で勵起狀態の振動量子數 $v'=0$ に關するものと割合に波長の長い部分だけが觀測されたに過ぎなかつた. それ故にC帯系の Franck Condon parabola を描く事が出來なかつた.

これら三つの帯系についての $\Delta G'$ グラフはそれぞれ Fig. 5, 6, 7, に示される様になる. Fig. 5. 及び6から判る様にこの中で信用する事の出來る $\Delta G'$ としては, C帯系に對しても, 又D帯系に對しても, $\Delta G'_{1/2}$,

Table 9 Deslandres table of the Csystem

v'' \ v'	0	1	2	3	4
0	1504 1502				
1					
2					
3	1640 1638			1485 1483	
4			1579 1586		1518 1515
5		1687 1689	1634 1631		
6	1797 1794	1733 1731			

Table 10 Intensity Distribution of C system

v'' \ v'	0	1	2	3	4
0	1				
1					
2					
3	1			0	
4			3		1
5		2	2		
6	1	0.1			

Table 11 Deslandres table of the D system

v'' \ v'	0	1	2	3	4
0	1553 1550	1496 1493			
1	1602 1600		1490 1488		
2		1587 1584	1531 1529		
3		1634 1631			
4			1621 1619	1571 1568	
5					

Tabfe 12 Intensity distribution of D system

v'' \ v'	0	1	2	3	4
0	0.5	0.5			
1	1		0		
2		0.1	1		
3		2			
4			0.5	1.0	
5					

Table 13 Deslandres table of the E system.

v'' \ v'	0	1	2	3	4	5
0	1706		1691 1689			
1	1777	1759		1733 1732		
2	1837	1819			1774	
3	1902	1881				1827 1826
4			1931	1914		
5			1997			
6					2032	

Table 14 Intensity distriaution of E system

v'' \ v'	0	1	2	3	4	5
0	2		1			
1	2	0		0.5		
2	0.1	1			1	
3	0.1	2				0.1
4			1	1		
5			0.5			
6						

$\Delta G'_{3/2}$, $\Delta G'_{7/2}$ の三つである．又 Fig 7 から判る様に，E帯系に対して信用の出来る $\Delta G'$ の値としては $\Delta G'_{3/2}$, $\Delta G'_{5/2}$, $\Delta G'_{7/2}$, $\Delta G'_{9/2}$ の四つである．これら信用のおける $\Delta G'$ を使つて求めた ω_e' 及び $\omega_e' x_e'$ の値は，各帯系に対して各々次の様になる．

C帯系：$\omega_e'=2137\ cm^{-1}$　$\omega_e' x_e'=60.5\ cm^{-1}$

D帯系：$\omega_e'=2577\ cm^{-1}$　$\omega_e' x_e'=78\ cm^{-1}$

E帯系：$\omega_e'=606\ cm^{-1}$　$\omega_e' x_e'=27\ cm^{-1}$

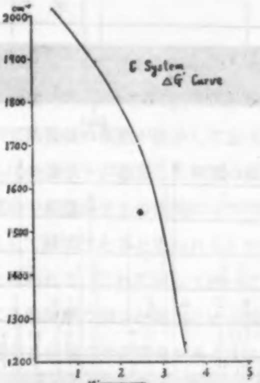

Fig. 5. $\Delta G'$ curve of the C system

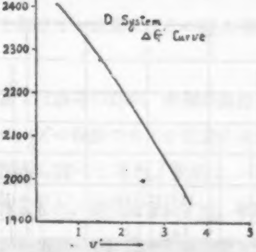

Fig. 6. Δ' curve of the Dsystem

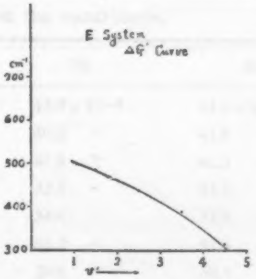

Fig. 7. Δ' curve of the E system

4. 結　論

結局我々はこの實驗から γ 帯系と ε 帯系が存在する事を Vibrational スペクトルから確める事が出來た．同時に今迄知られてゐなかつた新しい勵起狀態の電子

項が5つ乃至6つ存在し，それが何れも基底狀態の電子項へ遷移するものであることを知る事が出來た.

Fig. 8 は我々の實驗によつて得られた寫眞である。

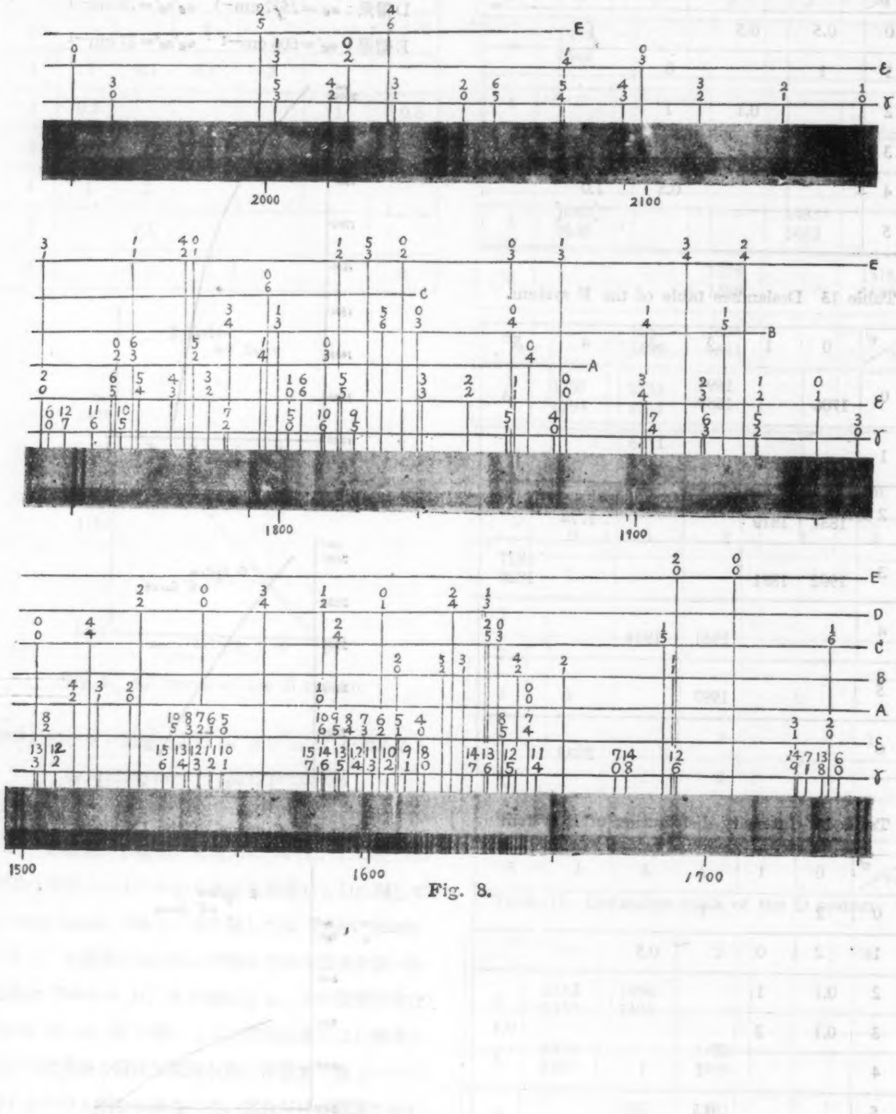

Fig. 8.

XVII 金属煤のガス吸着に就て

東京教育大學 光學研究所

田中善雄・酒井正年

1. 序論

我々は先に亜鉛煤（Zinc-black）のガス吸着並に脱着に就て調べた結果を報告した[1]．それに依ると亜鉛煤はガス（主として酸素）を吸着した亜鉛微粒子が稠密に積み重なつてゐる形のものであろう事が推論されたのであるが，最近，間宮[2]によつて金屬煤の結晶構造がX線廻折法に依り調べられ，それが明かに金屬微粒子から成るものである事が確められた．

その後我々は亜鉛煤の他にもガス吸着の著しい金屬煤が存在する事を知り，それらの金屬煤による吸着がどの樣な力による吸着であるか，又その吸着エネルギーの大きさはどの程度であるかを明かにする目的で數種の金屬煤（亜鉛―，カドミウム―，鉛―，蒼鉛―，アンチモン―，錫―煤）に就てガスの吸着及び脱着を調べてみたので，その結果を簡單に報告する．

資料の作り方や，それに使つた裝置は既報[1]のものと殆ど同じであるのでその說明は省略する．

2. 實驗方法及び結果

〔A〕 ガス吸着

金屬煤は減壓空氣中（1 mmHg 程度）で問題の金屬を蒸發する事によつて作られるのであるが，その場合，或る種の金屬（Zn, Bi, Cd 等）に於ては蒸發前の氣壓に較べて蒸發後の氣壓が減少してゐる事がみられる．これは金屬原子が蒸發して周圍の壁に蒸着する途中で空氣中の氣體分子との衝突によつて氣體分子（これは主として酸素であると思われる）を吸着する爲であろうと思われる．これに對して例へばアンチモン，錫の樣に全然氣壓の減少が起らない金屬もある．又ガスを吸着する金屬では蒸發量を多くすると，蒸發が進むにつれて次第に氣壓が減少し，そして容器の中の酸素が無くなつたと思われる時に，更に蒸發を續けると蒸着物は，黑色煤狀から灰色の金屬狀のものに變る．然し吸着を起さない金屬ではその樣な變化は起きない．

この實驗では參考の爲に，金屬が蒸發して金屬煤になる場合に，どの程度のガスを吸着するかをその時の氣壓の減少から調べてみた．氣壓は oil manometer を使つて測定した．蒸發裝置の容積，氣壓，蒸發した金屬の量から金屬 1 mg 當りの吸着量を求めた値が七つの例に就て Table 1. に示されてゐる．この表では

Table 1. Amounts of the adsorbed gas on the metal-blacks.

Metal-blacks	Zn	Cd	Pb	Bi
Quantities of Absorbed Gas in cc/mg	50.0×10^{-3}	67.1×10^{-3}	45.9×10^{-3}	44.0×10^{-3}
	45.1 〃	67.4 〃	40.8 〃	44.8 〃
	53.4 〃	69.6 〃	47.8 〃	41.1 〃
	41.9 〃	74.3 〃	32.6 〃	35.0 〃
	32.9 〃	70.9 〃	34.8 〃	51.9 〃
	38.2 〃	65.9 〃	35.2 〃	53.5 〃
	39.7 〃	75.8 〃	29.6 〃	50.5 〃

Some metal-blacks when they are prepared adsorbe the gas in the bell-jar. The amount of the adsorbed gas per mg of the metal is obtained by measuring the pressure change of the gas in the vessel during this procedure. The values in this table show the volumes (in cm^3) of the adsorbed gas in the normal state.

1) 田中，酒井，科學研究所報告，26 輯，4～5 號（1950）123； 2) 間宮正一，光の科學，1 卷，1 號，（1951）42.

吸着量は標準狀態に於ける體積で表わされてゐる．アンチモン，錫は全然ガスを吸着しないのでこの表には省略されてゐる．この表から判る樣に亜鉛，カドミウム，鉛，蒼鉛，共に大體同じ程度の吸着を示してゐるが，カドミウムが他のものに較べて幾分大きな値を示してゐるのは，恐らくカドミウム煤を作る時の氣壓が他の場合に較べて高く，約 2～3 mmHg の氣壓の下で作つた事に原因してゐるものと思われる．

〔B〕 加熱によるガスの脱着

金屬煤を眞空中で加熱すると吸着されてゐたガスが脱着して來る．このガスの脱着量が溫度に對して如何に變化するかを調べて，ガス分子がどの程度の强さで金屬煤に吸着されてゐるかを知る目的でこの實驗を行つた．用ひた裝置は Fig. 1 に示してある．予め作製した煤をガラス壺Aに入れて秤量し，これをガス溜Cにつないだガラス管B中に置き，充分排氣する（1×10^{-4}mmHg程度）．排氣が終つたら電氣爐Fで外側から加熱する．Tは銅—コンスタンタンの熱電對で，その先端を煤の中に挿入して溫度を測つた．溫度は 50°C より始めて 25°C 間隔で階段的に上げ，各溫度で 30 分間恒溫に保つた．溫度を一段（25°C）上げるとガスの脱着は初めは急激であるが 30 分間恒溫に保つ事により略平衡狀態になる．この時の氣壓をガス溜Cにつないだマクレオド眞空計Mで測定し，これを以てその溫度に於ける脱着量とした．その結果を Table 2 に示す．Table 2 は測定した氣壓，用ひた裝置の容積（3549c.c）から煤 1 mg 當りの脱着量を求め標準狀態における體積に換算したものである．又それを圖示すると Fig. 2 の樣になる．Fig. 2 で圓，點或は×印等で表はされてゐるのが實驗値で，曲線（Biを除いて）は次節に述べ

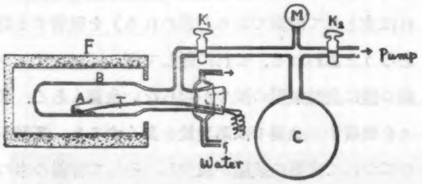

Fig. 1. Apparatus for the desorption of gas
A; Glass vessel with metal-black
B; Glass tube with volume of 374 c. c
C; Glass vessel with volume of 2988 c. c
F: Electric furnace
M: McLeod gauge
T; thermo-junction

Metal-blacks / Temperature	Zn	Cd	Pb	Bi
50° C	1.16×10^{-3}c.c/mg	0.03×10^{-3}c.c/mg	1.71×10^{-3}c.c/mg	1.39×10^{-3}c.c/mg
75	2.76 〃	0.39 〃	3.39 〃	2.14 〃
100	5.55 〃	0.74 〃	5.70 〃	3.05 〃
125	8.47 〃	1.14 〃	9.07 〃	4.02 〃
150	10.81 〃	2.50 〃	13.91 〃	4.82 〃
175	14.24 〃	4.78 〃	20.00 〃	5.86 〃
200	19.31 〃	7.37 〃	30.18 〃	6.84 〃
225	25.46 〃	8.59 〃	35.94 〃	8.56 〃
250	28.29 〃	8.92 〃	37.81 〃	9.74 〃
275	29.96 〃	9.51 〃	38.21 〃	10.81 〃
300	30.70 〃	10.35 〃	39.10 〃	12.73 〃
325	31.21 〃	11.02 〃	40.46 〃	14.37 〃
350	31.60 〃	11.59 〃	41.33 〃	15.42 〃

Table 2. Amounts of desorbed gas with rising temperature.
The values in this table show the volumes (in cm³) of the desorbing gas per one mg of metal-blacks in the normal state.

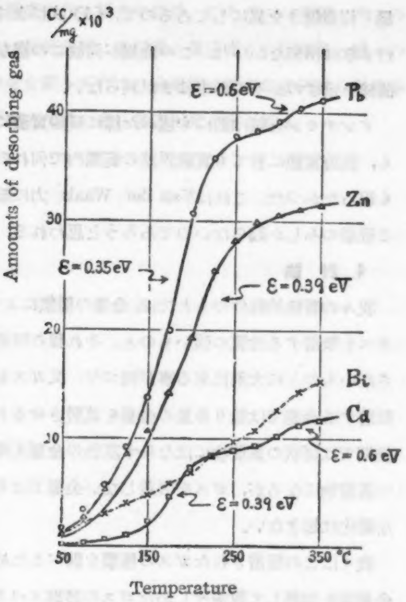

Fig. 2 Amounts of desorbing gas-temperature curves

○ : Experimental values for Pb-black
△ : 〃 〃 for Zn-black
× : 〃 〃 for Bi-black
□ : 〃 〃 for Cd-black

Solid line; Cubves calculated by the relation (3). For Bi-black, the relation (3) disagreed with the experimental value, therefore, the calculated curve is not show

る理論式から計算して畫かれたものである。

3. 溫度—脫着量の關係式.

上に述べた實驗より得た溫度—脫着量の關係を示す曲線（これを假に脫着曲線と呼ぶことにする）に就て考へる事にする.

今. 溫度 T_i °K に於て金屬煤に吸着されてゐるガス分子數 N_i^a と，脫着ガス分子の密度 n_i とが次の様な平衡關係にあると假定する.

$$n_i=\left(\frac{N_i^a}{v_a}\right)e^{-\varepsilon/kTi} \quad \cdots\cdots(1)$$

玆に Va は吸着分子層の體積で ε は自由な狀態にあるガス分子の位置エネルギーと吸着狀態にあるガス分子のそれとの差である. 然るに容積 V 中の脫着ガス分子の總數を N_i, 加熱しない前に吸着されてゐた全分子數を N_o^a すれば，任意の溫度 Ti に於て着吸されてゐる分子數 N_i^a は次の式で表わされる.

$$N_i^a=N_O^a-N_i=N_O^a-V\cdot n_i \quad \cdots\cdots(2)$$

(2) を (1) に代入すれば

$$n_i=\frac{N_O^a}{va}e^{-\varepsilon/kTi}-\frac{V}{v^o}nie^{-\varepsilon/kTi}$$

從つてこれを書き直して

$$n_i=\frac{N_O^a}{V}\left\{1-\frac{1}{1+\frac{V}{v_a}e^{-\beta_i}}\right\}, \quad \cdots\cdots(4)$$

$$\beta_i=\frac{\varepsilon}{kT_i}$$

或は脫着ガスの V 中に於ける壓力に直せば

$$P_i=P_f\left\{1-\frac{1}{1+\frac{V}{v_a}e^{-\beta_i}}\right\} \quad \cdots\cdots(4)$$

玆に $P_f=kT_o\frac{N_O^a}{V}$，To は室溫，であつて，これは溫度を充分高くして，吸着ガスを全部脫着せしめた時の氣壓に相當してゐる.

(3) 或は (4) 式で溫度—脫着量の關係が表わされるわけであるが，ε を求めるためには P_{i-1} と P_i との比をとれば良い.

$$\frac{P_{i-1}}{P_i}=\left(1+\frac{V}{v_a}e^{-\beta_i}\right)e^{-\beta_i}\Big/\left(1+\frac{V}{v_a}e^{-\beta i}\right)e^{-\beta i}$$

$$\fallingdotseq\frac{e^{-\beta_{i-1}}+\frac{V}{va}e^{-2\beta_i}}{e^{-\beta_i}+\frac{V}{v_a}e^{-2\beta_i}} \quad \cdots\cdots(5)$$

こゝで

$$\frac{V}{v_a}e^{-2\beta_i}<e^{-\beta_i} \quad \cdots\cdots(6)$$

とすれば

$$\frac{P_{i-1}}{P_i}\fallingdotseq\frac{e^{-\beta_{i-1}}}{e^{-\beta_i}} \quad \cdots\cdots(7)$$

或は

$$\log P_{i-1}-\log P_i=\varepsilon\left(\frac{1}{kTi}-\frac{1}{kT_{i-1}}\right) \quad \cdots\cdots(8)$$

即ち (6) の條件が滿足される樣な溫度範圍で氣壓を對數目盛に，溫度を逆數目盛にとつた圖表を描けば大體直線になる筈で，その傾斜から ε の値が求められる. (6) の條件が我々の場合に成立つ事は 100°～150°C の範圍で (8) 式による圖表が大體直線になる事によつて確かめられた. 又更に v_a の値は用ひた資料の外觀上の大さから恐らく 0.1 $c.c$～1 $c.c$ 程度のものであろうと考へられるので V/v_a の値は略 1×10⁴ 程度の値

であると思われる．従つて $\beta i \geq 10$ を滿足すれば (6) 式は成立し ε の値を實際に直線の傾斜から求めてみると 0.3～0.4eV 程度となり大體 βi に對する上の條件が滿たされる事が判つた．

第二圖に示した實線或は點線はこの樣な方法で ε の値を定め，さらに實驗値に合ふ樣に $\frac{V}{v_a}$ の値を探つて描いたものである．$\frac{V}{v_a}$ の値のとり方は幾分疑點があつて，以前の報告[1,3] にも述べた樣に金屬煤を加熱すると，250°C～300°C で金屬原子が再蒸發を起して，ガラス容器 B の冷い部分に蒸着して來る．この事實から金屬煤を構成する金屬微粒子は相當低溫でも既に sintering を起し始めるのではないかと考へられる．従つて v_a の値も溫度により變化すると考へねばならぬので，例へば亜鉛に對する計算では V/v_a の値は 200°C 以下では 2×10^4，200°C 以上では 3×10^4 として計算した．採用した ε の値は Fig. 2 の中に夫々記入してある通りである．

鉛，カドミウムの場合には高溫度の部分になると再び脱着が多くなつてゐるのがみられるが之は ε の大きな値に相當したものと思われる．即ち 300°C 以下では ε の小さな値に對應した吸着分子が放出され，それより高い溫度では，も早やそれらの寄與は殆どなくなり ε の大きな値に對應した吸着分子からの脱着が大きく効いて來る．従つて鉛とカドミウムとに對する脱着曲線は，ε の小さな値（鉛では 0.35eV，カドミウムでは 0.39eV）に對する脱着曲線と，ε の大きな値（鉛，カドミウム共に 0.6eV）に對する脱着曲線を重ね合はせて得られたものである．

亜鉛の 100～125°C 附近の實驗値がわづか乍ら矢張り一つの山を作つてゐるのがみられるが，これは ε の小さい値に對應してゐるのであろうと思われる．この山は製作後 1～2 ケ月を經た亜鉛煤では消滅して了ひ，計算による曲線の上に乘る樣になる事が確かめられた．この事實は亜鉛微粒子の sintering が常溫でも起るのであろうといふ推論を與へる．

蒼鉛に對する實驗的脱着曲線は Fig. 2 にみられる樣になだらかな傾斜で急激な立ち上りがなく，他の金屬と相當趣きを異にしてゐるので，(3) 式によつて表わす事は出來なかつた．この金屬が何故この樣な脱着曲線を示すのかその理由はまだ判らない．

アンチモンと錫は前にも述べた樣に吸着實驗に於ても，脱着實驗に於ても實驗誤差の範圍內で何れの現象も起らなかつた．これはVan der Waals 力に起因する吸着のみしか起らないのであろうと思われる．

4. 討論

我々の實驗的條件のもとでは，金屬の種類によつて，ガスを吸着する性質の强いものと，それ程の吸着を示さないものとに大別出來る事が判つた．又ガスを良く吸着する金屬では餘り多量の金屬を蒸發させると蒸發後期では煤狀の蒸着物にはならず灰色の金屬光澤をもつ蒸着物になるが，ガスを吸着しない金屬ではその樣な變化は起きない．

我々はこの吸着されたガスの種類を調べるために，金屬煤を加熱して脱着せしめたガスの發輝スペクトルを撮つて調べてみた．まだ充分分析がすんでゐないので確實な事は言へないが，空氣中で保存した金屬煤（空氣中に保存する事によつて吸着量は倍增する[1]）でも窒素の Band は全然認められず，大部分が CO の Band である．従つて上に述べた吸着及び脱着實驗の對象となつてゐるガスは酸素である事は略間違ひのない事と思われる．勿論金屬煤が空氣中に放置されてゐる時は窒素も恐らく吸着されてゐるのであろうが，これは脱着實驗に於て加熱する前に排氣する事によつて殆どすべて脱着して了うものと思われる．

酸素のみが良く吸着され，その見掛け上の吸着エネルギー (ε) が 0.3～0.4eV の程度である事はこゝで取扱つた吸着は Van der Waals の力によるものではなくて，化學的吸着とも言ふべき一種の活性化吸着であらうといふ推論を與へる．この事は我々が前報[3] に於て述べた所の亜鉛煤の電氣抵抗の吸着ガスによる影響から推論した事と一致してゐる．

尚，間宮[2] によつて，種々のガス中 (N_2, H_2 等) でも金屬煤を作る事が出來るといふ事が確められてゐるが，これは我々も又確かめる事が出來た．

1) 田中，內田，酒井，光の科學，1 卷，1 號 (1951) 30.

金屬煤を作る場合の條件，即ちガスの種類，ガスの壓力，蒸發速度，蒸發源と蒸着面との距離等，種々の組合せを變へて作つた金屬煤に就ての赤外線の吸收率を研究中で近い中に發表出來る事と思ふ。

最後にこの實驗を行ふに當つて終始懇切な御指導を戴いた藤岡由夫敎授に厚い感謝の意を表すると共にこの實驗は文部省科學研究費によつたものである事を附記して謝意を表したい。

XVII　交流增幅によるダイヤモンドの光電導の測定

東京文理科大學　物理學教室

河　野　宗　治

1. 緒　言

微小電流の測定には通常高感度の檢流計を用いるか直流增幅の方法によるが，高感度の檢流計はなかなか得難いし，直流增幅の方法も特殊な眞空管や抵抗を必要とし又安定な增幅度を得ることが相當困難である．

筆者はダイヤモンドの光電導を測定するのに普通の直線性增幅器で光電流を交流增幅し，その出力を眞空管電壓計で測定してダイヤモンド計數體の計數性と光電導との關係を調べた．

2. 裝置及方法

Fig 1 に示すように光源と單色計との間に廻轉シャッターを置いて光を適當な周波數で變調する．今の場合には 8 個の圓形の孔を持つた金屬圓板をモーター軸

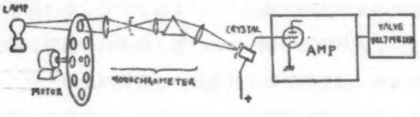

Fig. 1　Schematic diagram of the Apparatus

に直結して，毎分 1500 廻轉して 200 c/sec の變調周波數とした．光電流はこの周波數で變調される譯である．

增幅器としては此の目的の爲に新につくるのであれば變調周波數で最大の增幅度を持つような帶域增幅器をつくればよいのであるが，あまり尖鋭な特性を持つた增幅器では變調周波數の僅かの變動によつても增幅度が大きく變つて不便である．使用の容易な點ではむしろ相當廣い範圍にわたつて平坦な特性を持つた增幅器の方がよい．そのような增幅器は通常の抵抗容量結合の二，三段の增幅器でよいので，作ることも簡單であるし，外の目的にも流用できるので都合がよい．筆者の使用したのは 6C6 抵抗容量結合 3 段の增幅器 (Fig. 2) で，計數體のパルス增幅用のもつである．その周波數特殊性を Fig 3 に示した．

今の場合變調周波數は 200 c/sec で周波數の高い方

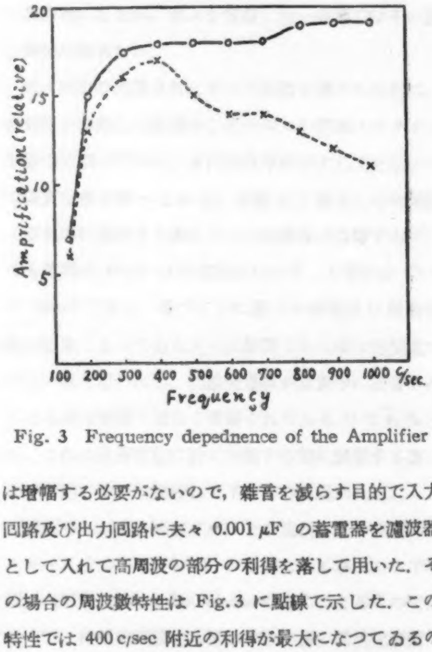

Fig. 3　Frequency depednence of the Amplifier

は增幅する必要がないので，雜音を減らす目的で入力回路及び出力回路に夫々 0.001 μF の蓄電器を濾波器として入れて高周波の部分の利得を落して用いた．その場合の周波數特性は Fig. 3 に點線で示した．この特性では 400 c/sec 附近の利得が最大になつてゐるので，變調周波數も 400 c/sec 位にして用いた方がよいのであるが，工作の都合上變調周波數は 200 c/sec. 以上に出來なかつた．又增幅器の帶域幅を狹くする爲の濾波蓄電器もあまり容量を增すと低周波の利得を低下するの

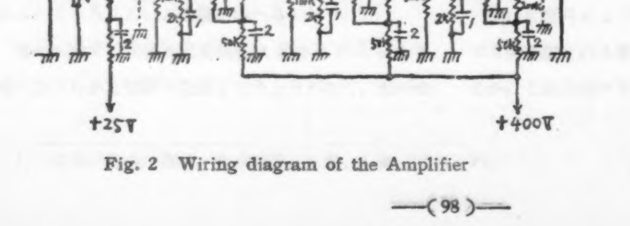

Fig. 2　Wiring diagram of the Amplifier

で上に述べた値に留めた.

増幅器の出力は普通の眞空管電壓計で波高値を測定した. 相對的な測定には電壓計の讀みをそのまゝ用いられるが, 絶對値の測定の爲には豫め出力電壓と入力電流との關係を較正して於けばよい.

3. ダイヤモンドの光電導

ダイヤモンドの光電導については Gudden と Pohl 等の報告[1-4] があるが筆者は結晶計數體の研究に當つてその計數特性が光によつて著しく影響されることを見出したので, この現象と光電導との關係をしらべる爲にダイヤモンドの光電導を上に述べた方法で測定した. ダイヤモンドは非常にインピーダンスが高く, その光電導も極めて小さいので直接檢流計で測定することは困難であるが, 上述の方法によると容易に測定できる. 此處に使用した光源は 500 W の映寫用電燈で, 單色計は普通のガラスプリズムを用いた手製のもので波長の分離が悪く, 結晶面での光の强さの分布も實測してゐないから結果の信頼度は高くないが大體の傾向を推測できる.

タングステン電燈のエネルギー分布と映寫用レンズ系の透過度の一つの値[5] から推定した結晶面での光のエネルギー分布を Fig 4 に示した.

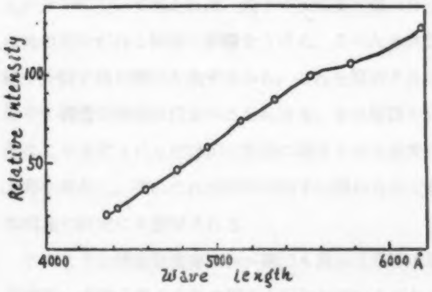

Fig. 4 Energy distribution of the light source

この分布によつて出した2つのダイヤモンドについての測定結果を表 1, 2 及び Fig 5 に示した. 結晶 1 は計數體としてよく α 線を算えるダイヤモンドであつて長い波長では光電導は極めて小さく, 4500 Å 附

Table 1

Wave length Å	Mesured photocurrent(arbi. unit)	Energy of light source. (relative)	Corrected value of photo current
6200	2.82	128	2.2
5780	3.0	107	2.8
5550	2.65	100	2.7
5340	2.4	86	2.8
5140	2.55	74	3.5
4950	2.8	59	4.8
4765	2.8	46	6.1
4590	2.4	35	6.9
4430	2.0	24	8.4
4358	2.0	20	10.0

Table 2

Wave Length Å	Mesured photocurrent(arbi. unit)	Energy of Light source (relative)	Corrected value of photo current
6200	295	128	230
5780	350	107	328
5550	340	100	340
5340	302	86	350
5140	262	74	355
4950	238	59	402
4765	175	46	380
4590	122	35	350
4430	96	24	406
4358	83	20	413

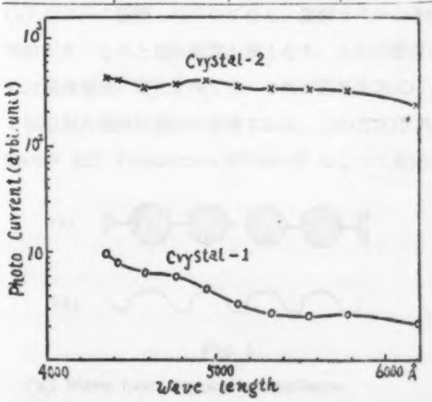

Fig. 5 The spectral photo conductivity curve of the diamonds.

1) B .Gudden und R. Pohl, Zeit phys. **30** (1924), 14 2) Robertson, Fox and Martin, Proc. Roy. Soc. **157** (1936), 579 3) H. Fröhlich, Electronenteorie der Metalle (Verlag. Julius Springer, Berlin, 1936) 4) Sec. Symposium on the Structure and properties of Diamonds, Proc. Indian Acad. Sci. **24** A (1946) 5) J. Strong, Procedures in Experimental physics p 457—458.
6) S. Kojima and S. Kono, J. phys. Soc. Japan **6** (1951) in press

近から比較的急に増してゐる．4500 Å に於ける光電流は 1.1×10^{-12} A の程度である．短い波長で光電導が非常に増してゐることはダイヤモンド計數體の光の効果[6]の説明に重要な意味がある．結晶2は結晶1に較べ光電導が著しく大きく約100倍である．このように大きな光電導のあるダイヤモンドは計數性を持たぬことが分つた．

上の測定方法は非常に簡單であるが單色計さへ精度がよければ可成り信頼できる結果が得られるものと考えられる．

交流増幅は直流増幅より容易で，場合によつてはうまい方法であるが，その割合に用いられてゐないようなので筆者の試みた一つの例を述べた．

終りにこの實驗を行うに當つて懇篤な御指導を賜つた小島昌治教授に深く感謝する．

XIX 超再生式無線周波分光器による核磁氣共吸收の測定

東京文理科大學 物理學教室

小島昌治・小川靜子・鳥塚一男

1. 緒 言

原子核のスピン反轉による電磁波の共鳴吸收は波長が無線周波の範圍になるので無線周波分光學と呼ばれる．無線周波分光學は Rabi[1] の分子線法に初まり，最近には Purcell-Torrey-Pound[2] の核磁氣共鳴吸收法，Bloch-Hansen-Packard[3] の核磁氣誘導法などがある．共鳴吸收法は原子核を强い磁界の中に入れ，核スピンの向きを量子化しておき，それに電波をあてゝスピンの轉移を調べるのである．核のスピンを I，磁氣能率を μ，磁界を H とすれば吸收又は發散する電波の周波数 ν は，プランクの常數を h とし，

$$h\nu=\mu H/I \quad \cdots\cdots(1)$$

で與えられる．したがつて ν と H を測ることにより μ/I の値を測定しうる．實際にこの方法により多くの核磁氣能率の測定が行われた．核磁氣測定はこのように核についての數値を與えるだけでなく最近は物性論の方面にも應用が拓けてきた．それは例えば水素を含んだ分子について考えれば，陽子の核磁氣共鳴は分子の他の部分が作る磁界の影響をうける．そのため共鳴線の分裂や幅の變化を生ずるから，これを解析すれば分子の構造の決定に役立つことになる．また電波の吸收によりまずスピンだけが一方向に向きスピン溫度の上昇を來たし，次にこれが分子や格子に傳わるので緩和現象の研究にも應用される．

このような核磁氣測定はわが國でも東京大學理工學研究所，大阪大學その他の所でも行われているがわれわれもまた，超再生受信機の原理を用いて核磁氣共鳴吸收の測定を行つた．超再生方式はその構造が簡單な割に感度よく，これを用いて二三の研究も行つたので，この裝置と實驗結果を報告する．

2. 裝置の概要

核磁氣共鳴吸收法は，發振器のタンク回路をなすコイルの中に測定しようとする原子核を含んだ液體又は固體を入れ，コイルの軸と直角な方向に强い磁界をかけて行う．磁界を變えてゆき磁界と發振周波數との間に (1) の共鳴の條件が成り立つと吸收が起り，發振器に反作用を及ぼす，それは微少であるので增幅器をつける．

超再生受信機は無線の方で感度の高い受信機として知られているが，その原理は再生式受信機を更に改良したものである．ラジオ受信機の再生式では一度增幅した出力を再び入力側に戻し，いわゆる正饋還として感度を高めているが，再生の度を强くすると發振する．發振する直前は增幅度が極めて高いが發振を行つてしまえば入力に無關係な出力となつてしまい增幅の役はしなくなる．超再生方式は再生の度を强くし發振の狀態にまでもち來たすが，絶えず陽極電壓を變えて發振を停止させる．それを行うには陽極回路に周波數 q の交流を重疊して quenching を行えば發振は Fig. 1 (a) のように斷續したものになる．發振コイルの中に吸收が多くなると發振範圍が狹くなり，これを檢波すれば陽極電流に變化を生ずる．これが超再生方式による核磁氣共鳴吸收測定の原理である．この方式は Roberts[4] 及び Zimmerman-Williams[5] によつて採用さ

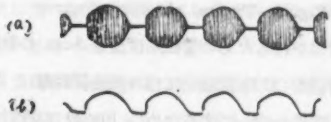

Fig. 1

(a) Wave from quenching oscillator.
(b) Detected wave without the condenser for smoothing.

1) I. I. Rabi, Phys. Rev. 51 (1937) 652; 2) E. V. Purcell, H. C. Torrey, and R. V. Pound, Phys. Rev. 69, (1946) 37; 3) F. Bloch, W. W. Hansen, and Martin Packard, Phys. Rev. 69, (1946) 127; 4) A. Roberts. Rev. Sci. Inst. 18, (1947) 845; 5) J. R. Zimmerman, and D. Williams, Phys. 76, (1949) 350.

れた．われわれが作つた装置は Fig. 2 の如くで三極眞空管の陽極と格子の間に發振用のタンク回路が入つている．發振を斷續させるには陽極回路の L-C を用い，self-quenching 回路となつている．L，C の値を 10mH，0.001 μF にとるときのクェンチ周波數は 52 kc の程度である．C を 0.002 μF にすれば 37 kc の程度になる．陽極にあらわれる電流は發振用眞空管

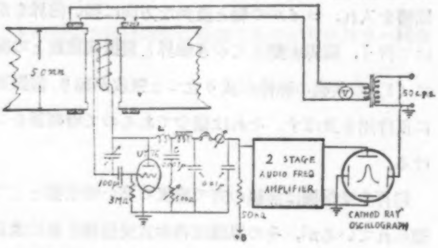

Fig. 2 Block diagram of apparatus

で檢波され Fig. 1 (b) の如くである．實際は蓄電器の挿入により滑らかな直流となつている．

無線周波分光器とするには磁界に交流磁界を重疊して磁界を變調し，同じ變調電壓を横軸とするブラウン管の上に共鳴吸收を現わす．共鳴吸收の圖形は Fig. 3 の如くなるから，超再生回路に接續する低周波增幅器はこのような信號を正しく增幅するようにしなければならない．われわれの裝置では交流磁界は 50 c/s を用い，低周波增幅器の周波數帶は 50〜10 kc/s の程度にえらんだ．

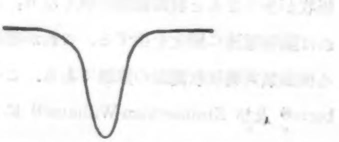

Fig. 3 Typical absorption curve

直流磁界を作るための電磁石は直徑 5 cm の軟鐵芯に 18 番線を 5500 回巻いて作り磁極間距離は 2 cm である．磁界を均一にするために Rose[6] の設計にならい周邊に高さ 0.54 mm 幅 4.0 mm の縁をつけた．電磁石には電池により 75 V，1 A 程度の電流を通じ約 3500 ガウスの磁界を得た．0.01 % の程度で電流を調整するためには磁界に並列に抵抗を入れて微細調整をした．交流磁界は極の上に 31 番線を 600 回巻いた補助コイルによつて作つた．これは 5V の交流で約 35 ガウスの磁界を與える．

6) M. E. Rose, Phys. Rev. 53, (1938) 715.

發振用のコイルは徑 1 mm の銅線を 20 回巻き內徑 9mm 高さ 30mm とした．このコイルを用い再生用の可變蓄電器を用いたときの發振周波數は 14〜20 Mc/s の程度である．

3. 裝置の特性

まず水に硝酸鐵を加えたものについて陽子の磁氣共鳴吸收を直流磁界 4000 ガウス交流磁界 20 ガウスで實驗した．ブラウン管の上にあらわれる圖形を寫眞にとつたものが Fig. 4 である．横軸が磁界の强さに相當

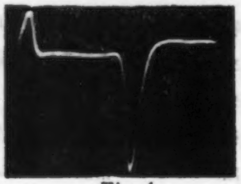

Fig. 4.

Photographic record of absorption of proton in diluted ferric nitrate solution at 14 Mc/sec.

している．直流磁界を增すと吸收線は漸次左に移動する．減ずれば右に移動する．直流磁界を變えて廣い範圍を調べると吸收線は何本もあらわれる．Fig. 5 はその結果を示したものである．

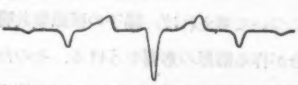

Fig. 5 An absorption line accompanied side lines

多數の吸收線が現われるのは，超再生受信器では發振が斷續するため，發振電波はクェンチ周波數 q 及びその高調波により强い振幅變調を受けていることになり，n を整數とすれば

$$\nu \pm nq \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

の側波（side wave）を伴つていることになる．實際に吸收線間の距離を測定してみると 12 ガウスであり，クェンチ周波數 52 kc と (1) の關係にあることがわかる．この側波を伴うことは測定の邪魔になることもあるが廣い範圍に吸收線が出ることは共鳴點を探がす上には便利である．吸收の線の形などを調べるには側波があまり近いと都合が惡いのでクェンチ周波數は30

～50 kc に選んだ．

吸收の大さを定量的に調べる目的には，超再生受信機を試驗發振機からの電波を受けて見て較正するか，又は超再生受信機の檢波前の高周波を感度の知れた高周波受信機を使つて受けてみればよい．

タンク回路Lに作られる高周波磁界を變えるためには，發振管の陽極電壓を變えるより仕方がない．そうすると檢波特性も發振周波數も變つてくるが，上のような目的にはあらかじめ試驗發振器で感度を較正しておけばよい．なお陽極電壓の變化に伴う發振周波數の變化は極めて小さい．

Fig. 1 の回路で普通の動作狀態では發振が初まると陽極電流が減るから，吸收が起ると陽極電流は增し陽極回路の抵抗からは負の信號が出る．

Fig. 4 及び Fig. 5 に示したように第一の側波では信號の向きが逆になり一見すると吸收ではなく放射のように見えるが，これはおそらくクェンチされた波形の高調波含有の割合の變化に基くものであらう．

Fig. 1 の裝置では初めの眞空管は發振檢波を行つているが，これを別な高周波受信機で受けることも出來る．ラジオ用の全波受信機を近くに置くと，やはり共鳴吸收を觀測することが出來る．しかしこの場合はクェンチ周波數 q で變調された高周波を增幅しなければならないから，q を 40 kc にも選ぶと，普通の全波受信機では帶域の巾が不足になり忠實な圖形は得られない．

4. 常磁性鹽溶液の測定

陽子共鳴は常磁性鹽イオンを含んだ水溶液で觀測され易いので，まず鐵，銅，ニツケルの硝酸鹽溶液について 14 Mc の無線周波磁界で實驗した．吸收曲線は Fig. 4 の如くなるので，吸收線の深さと幅が測定の對象になる．以下では深さを單に吸收の大さと呼ぶことにする．

吸收の大さは定まつた溶液については無線周波磁界の强さに關係する．超再生受信機で電源電壓を上げて發振强度を變えてゆくと，吸收の大さは初め增大し極大を得て再び減少する．Fig. 6 の點線は吸收の大さを調べたもので，横軸は眞空管電壓計で測つた電波の强さにとつてある．われわれの超再生受信機では發振點を變えると感度も變るのでそれを補正したものが實線であつて，ある磁界まではほぼ一定であるが，それを過ぎると減少する．これは飽和の現象として知られ

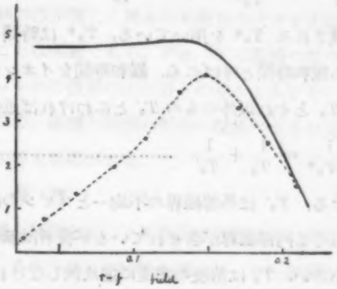

Fig. 6 Saturation curves for ferric nitrate solution.

ていることである．飽和磁界を H_s とすれば，H_s はイオンの種類および密度に關係する．その結果を Fig. 7 に示す，溶液はまず飽和溶液を作り，次にそれを 1/2 に薄め，更にそれをまた 1/2 に薄めるというように順次に 1/2 づつの濃度としていつた．

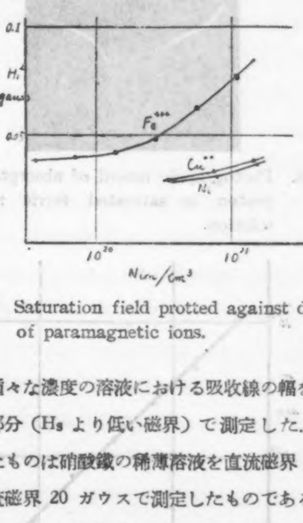

Fig. 7 Saturation field protted against density of paramagnetic ions.

次に種々な濃度の溶液における吸收線の幅を，飽和しない部分（H_s より低い磁界）で測定した．Fig. 4 に示したものは硝酸鐵の稀薄溶液を直流磁界 3500 ガウス交流磁界 20 ガウスで測定したものである．飽和溶液では Fig. 8 の如くで Fig. 4 と比較すると幅は廣くなつているのが見られる．幅の數値は寫眞の左肩に出ている側波との距離から正確に求められる．

一般に吸收線の幅は外から加へた磁界の不均一及び原子核の磁氣によつて生ずるいわゆる內部磁界によつて起るものと考へられている．常磁性鹽溶液では內部磁界はイオンによるものが大部分である．Bloember-

gen-Purcell-Paund7) (以下 B. P. P. と略す) は吸收線の幅 ΔH をあらはすのに

$$\frac{1}{2}\gamma\Delta H=\frac{1}{T_2^*} \quad 但し \quad \gamma\equiv\frac{2\pi\mu}{Ih} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(3)$$

で定義される T_2^* を用いている，T_2^* は時間の次元を持ち緩和時間と呼ばれる．緩和時間をイオンによるもの T_2 とそれ以外のもの T_2' とにわければ近似的に

$$\frac{1}{T_2^*}=\frac{1}{T_2}+\frac{1}{T_2'} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(4)$$

と書ける．T_2' は外部磁界の不均一とスピンの磁氣能率からくる内部磁界が含まれているが後者は無視できる程小さい．T_2 は溶液の密度に逆比例しなければならないとして，測定結果を解析すると $T_2'=7.6\times10^{-3}$ 秒となる．これは $\delta H=1$ ガウスに相當する．この T_2' を用いて (4) により T_2 を算出したものを，イオン密度に對して圖に記入すると Fig. 9 になる．數値は例えばイオン密度 $10^{21}/cm^3$ のときに，鐵では $T_2=4\times10^{-4}$ 秒となつて B. P. P. の 29 Mc における平

Fig. 8. Photographic record of absorption of proton in saturated ferric nitrate solution.

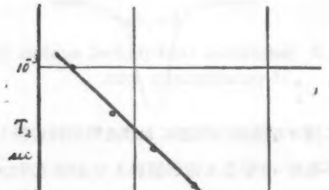

Fig. 9 Relaxation time T_2 for ferric nitrate solutions determined from measurements of line width at 14 Mc/sec.

衡法による測定結果と一致する．

5. パラフィン及びセチルアルコールの測定

パラフィンは約 52°C で固體から液體に變るのでこの附近で吸收曲線がどのように變るかを調べた．まづ今までの大きさの試料を使つて吸收線の幅を調べると固體の時は極めて幅が廣いが液體になると狹くなることが知れる．Fig. 10 の (a), (b) はこの模様を示す．次に吸收の大きさと溫度との關係を調べるために，測定用のコイル全體が浸されるような大きな器にパラフィンを入れ，それを除々に熱してゆき，溫度は熱電對で測つた．溫度と時刻との關係は Fig. 10 (d) の如くで 52°C がほぼ融點とみられる．吸收の大さは Fig. 10 (c) の如く溫度上昇とともに減少し融點附近で急激に增加する．次に極大を示したのち再び減少するがこれは飽和するためと考えられる．このように陽子共鳴吸收は相轉移の測定にも役に立つ．このような結果はすでに Andrew8) 等によつて調べられ，液體になると分子の回轉運動が自由になるためと考へられている．

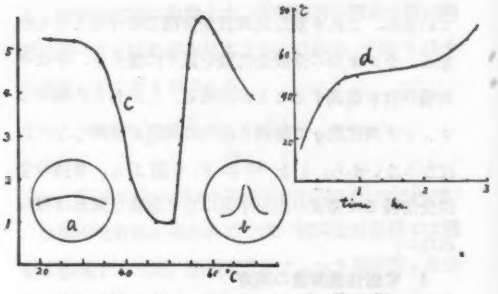

Fig. 10 Proton resonance in Paraffin.

(a) (b) Shape of absorption curve.

(c) absorption depth versus temperature curve.

(d) temperature versus time curve indicating the melting Point.

パラフィンは單一な種類の分子からできているとはいい難く，融點も廣がりを持つているから，もつと純粋なもので測定すとことが望ましい．東大理工研の柿内助教授の御厚意によりセチルアルコール $C_{16}H_{33}OH$ がえられたのでこれについてパラフィンと同樣の測定を行つた．しかしこの場合は吸收の大さは Fig. 11 に

7) N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, Phys. Rev. 73 (1948) 679; 8) E. R. Andrew, Chem. Phys. 18 (1950) 607;

示すように融點 49°C よりも低い 41°C で吸收の增加が現れはじめる．これは柿内氏[9]が既に比熱誘電率などに異常を見出され，この溫度で分子の內部回轉が起るためと解釋されたものである．陽子共鳴の測定はこの見解に支持を與えるものである．なほ溫度の高い側で吸收が減少するのは飽和のためである．

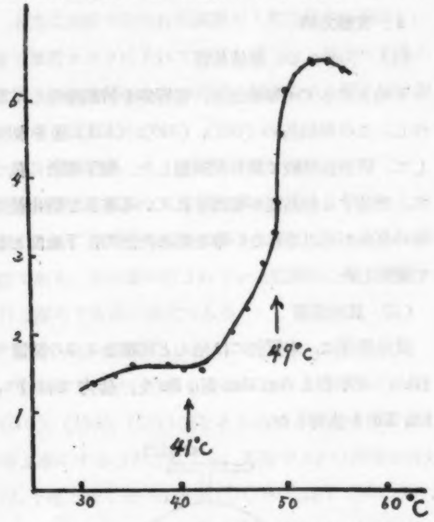

Fig. 11 Proton resonance in cetylalcohol.

Fig. 10, 11 にみられるように一般に固體の溫度を上げてゆくと吸收の大きさは一度極大をへて融點に近づくにしたがい減少する傾向がある．なお融點の上と下では線の巾が著しく異るため吸收の大きさを正確に比較することは困難である。Fig. 10 の固體の部分の測定はオッシロの波形の山と谷との差のよみをそのままとつたので，液體と固體の部分の吸收の大きさの比は或係數をかける必要がある．

6. 結　語

簡單な超再生式による核磁氣共鳴吸收の測定裝置を作り，その方法及び特性を調べた．また常磁性鹽溶液につき陽子共鳴の測定を試み，B. P. P.　29 MC で平衡法で求めたのと同樣の結果が得られることを知つた．またパラフィン及びセチルアルコールについて陽子共鳴の相轉移にともなう變化を調べた．

9) Kakiuchi, Sakurai, and Suzuki, J. Phys. Soc. Japan, 5 (1950) 369.

XX 金屬單結晶上に蒸着した異種金屬の方位配列に就て

東京文理科大學 物理學教室

紀 本 靜 雄

I. 緒言

今迄に，眞空蒸着に依る金屬や化合物の結晶成長に關しては多くの研究が行われているが，方位配列の研究を目的とする場合には，下地面として岩鹽（NaCl），閃亞鉛鑛（ZnS），方鉛鑛（PbS），輝水鉛鑛（MoS_2）等の異極結合性結晶の劈開面を使用している．純金屬も下地として使用されてはいるが，この場合には研磨面に於ける擴散等を主要な研究目的としている爲に，下地表面は所謂 Beilby 層となつていて，規則正しい結晶狀態をしていない．又同極結合の結晶を下地として，眞空蒸着を行つた報告は殆んど無い．之は良好な劈開面を持つ單結晶は，大抵異極結合のものであるという理由に依るのであるが，著者は，眞空蒸着に依る結晶成長の性質，及びその機構に就て，更に研究を進めたいと思い，同極結合の結晶及び金屬結合の結晶を下地として，眞空蒸着を行う事を計畫し，同極結合のものとしては石墨を，金屬結合のものとしては Cu, Ag, Fe 等の純金屬單結晶を選んだ．

そして，その第一歩として，Cu 單結晶上に，Ag, Au, Ni, Pb, Fe, Sn, Zn を眞空蒸着し，その方位配列，擴散等を，電子廻折法で調査した．

今迄に主として行われた樣な，純良な單結晶の劈開面を下地として使用し得る場合には，その表面の清淨さに就ては比較的問題が無く，又その表面の形狀もある程度推定出來るが，金屬單結晶を藥品で腐蝕して，下地面に使用する場合には，表面の清淨さ，形狀等に就て多くの問題がある．然し今迄に，多くの人々に依つて得られた異極結合の下地面えの蒸着の結果を，參考にして考察すれば，これらの問題も亦ある程度推定し得る樣に思われる．

この實驗は，將來下地が他の金屬の場合に就ても行う考えであり，未だ種々不充分な點も少くないが，石墨，銀，鐵等を下地面とする實驗が，研究室の都合でかなりおくれる見込なので，銅の場合だけをこゝに報告する次第である．

II. 實驗方法

(1) 下地の Cu 單結晶面

下地とする Cu 單結晶は，電解銅を熔融徐冷して製作し，この單結晶の (001), (110), (111) 面を切出して，研磨後硝酸で數秒間腐蝕した．電子廻折に依つて，希望する結晶面が切出されている事及び酸化被膜等の存在が見出されない事を確めた上で，下地面として使用した．

(2) 眞空蒸着

眞空蒸着は，本質的には殆んど同樣な 2 つの裝置で行い，一方では Ag, Au, Ni, Fe を，他方では Pb, Sn, Zn を蒸着した．

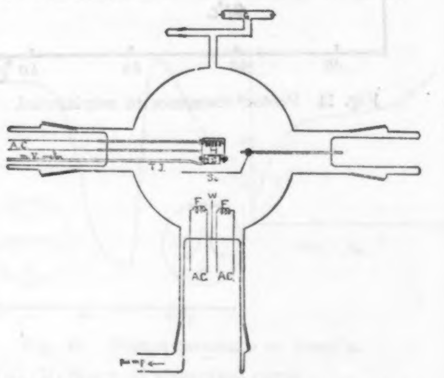

Fig. 1. One of the apparatuses for evaporation.

Pb, Sn, Zn の蒸着に用いたのは Fig. 1. の樣な裝置で，Hは試料保持臺兼加熱器，T. J. は熱電對，Fは金屬蒸發用のタングステン線，Sc は遮蔽裝置，Wは 2 組の蒸發用纖條を隔てる爲の隔壁，Gはガイスラー管，Sは下地となる Cu 單結晶である．

用意した Cu 單結晶を試料保持臺に緩衝物をはさんで取付け，蒸着する金屬箔をタングステン線に吊して，10^{-4}mmHg 程度に排氣し，下地の Cu 單結晶を希望する溫度に加熱してから，タングステン線を加熱して蒸着を行い，以後眞空中で放冷した．蒸着層の平均の

厚さは，蒸發量と F.—S. 間の距離（約 30 mm）より推定し，略々 100〜400Å になる様にした．下地面の溫度は，蒸着面のすぐ横に接觸させてある熱電對で測定した．Ag, Au, Ni, Fe に對する蒸着裝置も，本質的には上記のものと殆んど同じである[1]．

（3） 電子廻折寫眞

上述の方法で作られた試料を1度空氣中に取出し，電子廻折カメラに入れて寫眞を撮つた．從つて高溫の狀態及び蒸着開始からの時間の經過に依る變化等は調べる事が出來なかつた．

Ⅲ．實驗結果

實驗結果を整理して簡單な表にすると，Table I の様になる．蒸着層の平均の厚さは總て 100〜400Å 程度である．尙以後に記されている溫度は，總て蒸着を行う際の下地面の溫度である．

（1） Ag—Cu：

Table I に示してある様に，Cu の3種の面（以後，(001)，(110)，(111) 面をまとめて Cu の3種の面と呼ぶ事にする.）のどれでも，高溫で Ag の蒸着を行えば，下地と全く同一な配列 (i) ($(001)_{Ag} \parallel (001)_{Cu}$, ……) が現れ，それと共に配列 (ii) ($(111)_{Ag} \parallel (001)_{Cu}$, ……) が弱く現れる．そして (i) の配列は蒸着の際の下地の溫度が低くなると共に弱くなり，190°C では認められなくなるのに對し，(ii) の配列は斑點が稍ぼけては來るが室溫に至る迄略々同じ强度で殘つていて，同時にぼけた Ag の D. S. 環が强くなつて來る．下地の Cu の切出された面が，3種の面の何れであつても，Ag の配列の良好度は大體同じである．

（2） Au—Cu：

蒸着層は Au-Cu 合金になる．この Au-Cu 合金の配列は實驗した7種の蒸着金屬のうちで最も惡く，高溫で蒸着しても多くの場合に稍ぼけた（時には比較的銳い）D. S. 環が强く，この D. S. 環に重なつて下地と同じ配列を示す Au-Cu 合金の斑點が弱く現れる．室溫で蒸着した場合は殆んど合金にならず，Au そのものと思われる．

Au-Cu 合金になるのは兩原子の擴散に依るので，電子廻折で判明する表面の Cu 原子の濃度は，下地の溫度，蒸着層の厚さ及び冷却速度に依存するわけであるが，D. S. 環の直徑の測定から格子常數の變化を計算し，Stenzel & Weerts の圖に依つて格子常數の膨脹を考慮に入れると，450〜500°C で 100〜400Å 程度の厚さに蒸着した我々の實驗では，表面近くの Cu の割合は 70〜85 原子%位である．

高溫の場合にも D. S. 環が稍ぼけている事のあるのは，粒子が小さいという事よりもむしろ格子常數の種々なものがあるためではないかと思われる．又この様にして作つた試料に於ては superstructure は認められない．下地の切出された面が3種の面の何れであつても，方位配列の良好度は殆んど變らない．

（3） Ni—Cu：

Ni の配列は最も簡單且良好であつて，下地の溫度 400〜500°C で蒸着した場合には，3種の面總てに對して下地と同じ配列をとる．室溫で蒸着すると稍ぼけた D. S. 環のみとなり配列の傾向は全くない．Cu の (110) 面に Ni を蒸着した場合に，非常に明瞭な superstructure らしいものが現れているが，その解析が困難な爲に，これがどんな構造のものか未だ判らない．下地の切出された面が3種の面の何れであつても，方位配列の良好度は殆んど變らない．

Ni は 0〜100 %にわたつて，Cu と固溶體を作る金屬であるが，兩者の格子常數が近似しているので，Au—Cu の場合の様に Cu の濃度を推定する事は全く出來ず，蒸着した Ni の表面近く迄 Cu が擴散して來ているか否かすらも決定する事が出來なかつた．

（4） Pb—Cu：

230°C 程度で，Cu の切出された (001) 面上に Pb を蒸着した場合は，Pb の廻折像の他に過酸化鉛（PbO_2，正方格子）の廻折像が現れて，而も PbO_2 の廻折像の方が遙かに强い强度を示している．Pb は下地の Cu と同一配列で，PbO_2 は Table I に記した様にそのC軸が Cu の面對角線に平行となる．Cu の切出された (111) 面上に蒸着した場合は，Pb のみの廻折像が得られ，PbO_2 その他の酸化物は全く認められない．

(001)，(110) 面上の蒸着層は始め稍黑味を帶びた金屬的な色澤を呈しているが，暫く空氣中に置くと不規

1） 渡邊，紀本：光の科學，1 (1951)，37.

Table I. The orientations of crystallites of metal-films evaporated onto single crystals of copper.

Evaporated metal	Index of Cu-plane cut out	Temp. of the substrate during evaporation. °C	Orientation &c.
Ag	(001)	480	(i) $(001)_{Ag} \parallel (001)_{Cu}$ $[100]_{Ag} \parallel [100]_{Cu}$ (ii) $(111)_{Ag} \parallel (001)_{Cu}$ $[1\bar{1}0]_{Ag} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$ $(111)_{Ag} \parallel (001)_{Cu}$ $[01\bar{1}]_{Ag} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$ $(111)_{Ag} \parallel (001)_{Cu}$ $[10\bar{1}]_{Ag} \parallel [110]_{Cu}$ $(111)_{Ag} \parallel (001)_{Cu}$ $[1\bar{1}0]_{Ag} \parallel [110]_{Cu}$
Ag	(001)	350	(i) $(001)_{Ag} \parallel (001)_{Cu}$ $[100]_{Ag} \parallel [100]_{Cu}$ (ii) $(111)_{Ag} \parallel (001)_{Cu}$
Ag	(001)	190	(ii) $(111)_{Ag} \parallel (001)_{Cu}$ Diffuse D. S. rings of Ag.
Ag	(001)	room temp.	(ii) $(111)_{Ag} \parallel (001)_{Cu}$ Diffuse D. S. rings of Ag.
Ag	(110)	370	(i) $(110)_{Ag} \parallel (110)_{Cu}$ $[001]_{Ag} \parallel [001]_{Cu}$ (ii) $(111)_{Ag} \parallel (010)_{Cu}$. The orientation of (ii) is very weak.
Ag	(111)	500	(i) $(111)_{Ag} \parallel (111)_{Cu}$ $[1\bar{1}0]_{Ag} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$ (a) $(111)_{Ag} \parallel (111)_{Cu}$ $[01\bar{1}]_{Ag} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$ (b) (b) is weaker than (a).
Au	(001)	450	(i) Rather diffuse D. S. rings of Au—Cu alloy are strong. $a_{Au-Cu} \approx 3.77$ Å, Cu≈70 atomic% (ii) $(001)_{Au\text{-}Cu} \parallel (001)_{Cu}$ $[100]_{Au\text{-}Cu} \parallel [100]_{Cu}$
Au	(001)	100	Diffuse D. S. rings of Au—Cu alloy. $a_{Au\text{-}Cu} \approx 3.92$ Å, Cu≈40 atomic%
Au	(110)	500∼460	(i) $(110)_{Au\text{-}Cu} \parallel (110)_{Cu}$ $[001]_{Au\text{-}Cu} \parallel [001]_{Cu}$ (ii) D. S. rings of Au—Cu alloy. $a_{Au\text{-}Cu} \approx 3.76$Å, Cu≈73 atomic%
Au	(110)	40	Diffuse D. S. rings of Au, a≈4.07 Å
Ni	(001)	450	$(001)_{Ni} \parallel (001)_{Cu}$ $[100]_{Ni} \parallel [100]_{Cu}$ This orientation is very good.
Ni	(001)	room temp.	Rather diffuse D. S. rings of Ni.
Ni	(110)	480	$(110)_{Ni} \parallel (110)_{Cu}$ $[001]_{Ni} \parallel [001]_{Cu}$ Sharp D. S. rings of Ni. Superstructure.
Ni	(111)	500	$(111)_{Ni} \parallel (111)_{Cu}$ $[1\bar{1}0]_{Ni} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$
Ni	(111)	470∼450	$(111)_{Ni} \parallel (111)_{Cu}$ $[1\bar{1}0]_{Ni} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$ $(111)_{Ni} \parallel (111)_{Cu}$ $[01\bar{1}]_{Ni} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$
Pb	(001)	230	PbO_2-spots and Pb-spots. The former is stronger than the latter. (i) $(110)_{PbO_2} \parallel (001)_{Cu}$ $[001]_{PbO_2} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$ $(110)_{PbO_2} \parallel (001)_{Cu}$ $[001]_{PbO_2} \parallel [110]_{Cu}$ (ii) $(001)_{Pb} \parallel (001)_{Cu}$ $[100]_{Pb} \parallel [100]_{Cu}$
Pb	(110)	240∼210	PbO_2-spots and Pb-spots. (i) $(110)_{PbO_2} \parallel (110)_{Cu}$ $[001]_{PbO_2} \parallel [001]_{Cu}$ (ii) $(110)_{Pb} \parallel (110)_{Cu}$ $[001]_{Pb} \parallel [001]_{Cu}$

Evaporated metal	Index of Cu-plane cut out	Temp. of the substrate during evaporation. °C	Orientation &c.	
Pb	(111)	250	Only Pb-spots.	
			$(111)_{Pb} \parallel (111)_{Cu}$	$[1\bar{1}0]_{Pb} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$
			$(111)_{Pb} \parallel (111)_{Cu}$	$[01\bar{1}]_{Pb} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$
Pb	(111)	180	Cu-spots. Weak and diffuse D. S. rings of Pb.	
Pb	(111)	160~room	Cu-weak spots. No D. S. rings of Pb.	
Fe	(001)	480	(i) $(101)_{Fe} \parallel (111)_{Cu}$	$[010]_{Fe} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$
			$(101)_{Fe} \parallel (\bar{1}11)_{Cu}$	$[010]_{Fe} \parallel [110]_{Cu}$
			$(101)_{Fe} \parallel (\bar{1}\bar{1}1)_{Cu}$	$[010]_{Fe} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$
			$(101)_{Fe} \parallel (1\bar{1}1)_{Cu}$	$[010]_{Fe} \parallel [110]_{Cu}$
			(ii) $(011)_{Fe} \parallel (111)_{Cu}$	$[100]_{Fe} \parallel [01\bar{1}]_{Cu}$
			$(011)_{Fe} \parallel (111)_{Cu}$	$[100]_{Fe} \parallel [10\bar{1}]_{Cu}$
Fe	(110)	500	(i) $(110)_{Fe} \parallel (\bar{1}11)_{Cu}$	$[001]_{Fe} \parallel [101]_{Cu}$
			(ii) $(101)_{Fe} \parallel (11\bar{1})_{Cu}$	$[010]_{Fe} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$
Fe	(111)	500~450	$(10\bar{1})_{Fe} \parallel (111)_{Cu}$	$[101]_{Fe} \parallel [\bar{1}2\bar{1}]_{Cu}$
			$(10\bar{1})_{Fe} \parallel (111)_{Cu}$	$[101]_{Fe} \parallel [2\bar{1}\bar{1}]_{Cu}$
			$(10\bar{1})_{Fe} \parallel (111)_{Cu}$	$[101]_{Fe} \parallel [\bar{1}\bar{1}2]_{Cu}$
Sn	(001)	200	Cu_3Sn	
			$(100)_{Cu_3Sn} \parallel (111)_{Cu}$	$[010]_{Cu_3Sn} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$
			$(100)_{Cu_3Sn} \parallel (11\bar{1})_{Cu}$	$[010]_{Cu_3Sn} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$
			$(100)_{Cu_3Sn} \parallel (1\bar{1}1)_{Cu}$	$[010]_{Cu_3Sn} \parallel [110]_{Cu}$
			$(100)_{Cu_3Sn} \parallel (1\bar{1}\bar{1})_{Cu}$	$[010]_{Cu_3Sn} \parallel [110]_{Cu}$
Sn	(001)	<180	D. S. rings of Sn. Spots of Cu.	
			Indication of Cu_3Sn (in higher temperature.)	
Sn	(110)	210	$(001)_{Cu_3Sn} \parallel (111)_{Cu}$	$[100]_{Cu_3Sn} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$
			$(001)_{Cu_3Sn} \parallel (11\bar{1})_{Cu}$	$[100]_{Cu_3Sn} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$
Sn	(110)	<180	D. S. rings of Sn.	
			Indication of Cu_3Sn (in higher temperature.)	
Sn	(111)	210	$(001)_{Cu_3Sn} \parallel (111)_{Cu}$	$[100]_{Cu_3Sn} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$
Sn	(111)	<190	D. S. rings of Sn.	
			Indication of Cu_3Sn (in higher temperature.)	
Zn	(001)	220~200	$CuZn_3$	
			$(001)_{CuZn_3} \parallel (111)_{Cu}$	$[100]_{CuZn_3} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$
			$(001)_{CuZn_3} \parallel (11\bar{1})_{Cu}$	$[100]_{CuZn_3} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$
			$(001)_{CuZn_3} \parallel (\bar{1}11)_{Cu}$	$[100]_{CuZn_3} \parallel [110]_{Cu}$
			$(001)_{CuZn_3} \parallel (\bar{1}1\bar{1})_{Cu}$	$[100]_{CuZn_3} \parallel [110]_{Cu}$
Zn	(110)	215	$(101)_{CuZn_3} \parallel (11\bar{1})_{Cu}$	$[100]_{CuZn_3} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$
			$(101)_{CuZn_3} \parallel (111)_{Cu}$	$[100]_{CuZn_3} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$
Zn	(111)	220	$(101)_{CuZn_3} \parallel (111)_{Cu}$	$[100]_{CuZn_3} \parallel [1\bar{1}0]_{Cu}$
			$(101)_{CuZn_3} \parallel (111)_{Cu}$	$[100]_{CuZn_3} \parallel [01\bar{1}]_{Cu}$
			$(101)_{CuZn_3} \parallel (111)_{Cu}$	$[100]_{CuZn_3} \parallel [10\bar{1}]_{Cu}$

1) R. Glocker: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen unter besonderer Berücksichtigung der Röntgenmetallkunde. 及び端野予測に依る。

則に灰白色の部分を生じ，それが時間と共に廣さと濃さを増してゆく．これらの事から考えると，3 種の面の何れに蒸着した場合も，始めは Pb であつて下地の Cu と同じ配列をしているが，それが空氣にふれる事に依つて酸化したものと思われる．Pb の酸化物としては，Pb_2O, PbO, Pb_3O_4, PbO_2 等が知られているが，この場合何故一番酸素の多い PbO_2 になるか，又 (111) 面では全く酸化物が認められないのは何故か，更に Pb の薄膜でなくて，塊の單結晶でも同樣な酸化が行はれるかに就ては尙研究を要する問題である．

鉛の蒸着層は，一般に，切出された (001) 面に蒸着した場合に最も配列が惡く，(110)，(111) 面の順に良くなつていて，(111) 面は極めて鮮明な配列を示している．尙 Pb を蒸着した試料の電子廻折寫眞は，撮影が大變困難で，得られた寫眞も方位配列の良好な事を示してはいるが，back ground が非常に强い．

(5) Fe—Cu：

蒸着層は Fe である．この廻折像は見掛上可成り複雜な樣子を示すが，本質的には割合に簡單である．今迄の樣に，下地の切出された表面を用いて，配列を記述する事は殆んど不可能であつて，Cu の (111) 面と Fe の (110) 面とを考える事に依つて，統一的に簡單に記述する事が出來る．卽ち Cu の切出された (001) 面に Fe を蒸着すると，恰もその面が (111) 面で作られた小さい 4 角錐で覆われていて，そこえ Fe の (110) 面がついたかの樣に配列する．Cu の切出された (110)，(111) 面も亦，その微視的な表面は (111) なる指數の面で覆われていると考えると都合が良い．下地の切出された面が 3 種の面の何れであつても，Fe の配列の良好度は殆んど變らない．

(6) Sn—Cu：

200°C 前後で Sn を Cu 上に蒸着すると，Cu_3Sn (六方晶系，Sn=25 原子%，a=2.75 Å，$c/a=1.56_4$) となり，今迄とは異つて，全く別の結晶系の合金を生ずる．

Cu の切出された (110)，(111) 面に蒸着した場合の配列は，どちらも Cu_3Sn の (001) 面と Cu の (111) 面の組合せで記述される．然し Cu の切出された (001) 面に蒸着した場合には，Cu_3Sn の (100) 面と Cu の (111) 面の組合せで配列が記述される．

Cu の切出された (111) 面に蒸着した場合が，最も鮮明な斑點の廻折像を示す．この事は，他の面に蒸着した場合よりも，蒸着層のモザイク性が少い事を示していると思われる．

180°C 以下では，切出された 3 種の面の何れでも，Sn の D. S. 環が現れ，そのうちで比較的高溫の場合に，Cu_3Sn の徴候が現れる．

(7) Zn—Cu：

220°C 程度で，Zn を Cu 面に蒸着すると，$CuZn_3$ (六方晶系，a=2.74～2.76 Å，$c/a=1.56_4$～1.55_2) が出來る．Cu の切出された (110)，(111) 面に蒸着した場合の配列は，$CuZn_3$ の (101) 面と Cu の (111) 面

Table II[2]).

Metal	Space lattice	Lattice constant a	Lattice constant c/a	Melting point °C	Boiling point °C	$\frac{\lvert a_{Cu}-a_{metal} \rvert}{a_{Cu}}$
Cu	f. c. c.	3.608_0		1083	2360	
Ag	f. c. c.	4.077_6		960.5	1950	13 %
Au	f. c. c.	4.070_0		1063	2680	13 %
Ni	f. c. c.	3.516_7		1455	(3000)	2.5 %
Pb	f. c. c.	4.938_9		327.3	1620	37 %
Fe	b. c. c.	2.861_0		1530	3200	21 %
Sn	b. c. t.	5.819_7	0.5456	231.9	2260	
PbO_2	tetragonal	4.93_1	0.68_2			
Zn	c. p. h.	2.659_4	1.856_4	419.5	907	
Cu_3Sn	c. p. h.	2.75	1.56_4			
$CuZn_3$	c. p. h.	2.74～2.76	1.564_4～1.55_2			

2) R. Glocker: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen unter besonderer Brücksichtigung der Röntgenmetalkunde. 及び理科年表に依る．

の組合せで，Cu の切出された（001）面に蒸着した場合の配列は，$CuZn_3$ の（001）面と Cu の（111）面の組合せで記述される．

尙 Cu の切出された（110）面に Zn を少量づつ數回にわたつて蒸着してその變化を見ると，最初少し Zn を蒸着した場合には Cu の斑點は一旦細く縦に伸び，Zn の蒸着量が增すに從つて Cu の斑點は丸く大きくなり，それと同時に斑點の長さが減つて來る．その頃から $CuZn_3$ の斑點が現れ始め，$CuZn_3$ の斑點と重なる Cu の斑點は異常に强くなり，$CuZn_3$ と重ならない Cu の斑點は消えてゆく．

この場合も，Sn-Cu の場合と同じ様に，Cu の切出された（111）面に蒸着した場合に最も良好な方位配列を示す．

用いた金屬の格子の種類，格子常數，融點，沸點，及び各金屬格子常數と Cu 格子常數との差の Cu 格子常數に對する百分率を Table Ⅱ に示す．

Ⅳ．實驗結果に對する考察

薄膜の方位配列に關しては今迄に多くの研究が行われて居り，例えば Sloat & Menzies[3]は，溶液の析出結晶に關する研究から，「近似的に等しい原子間距離を持つ格子線が平行になる様に配列する」と結論し，之に對して Brück[4]は岩鹽上に蒸着した種々の金屬膜の方位配列を調べて，下地面に平行になる蒸着膜の格子面が與えられたものとすれば，その面内での軸の方向を定めるのは，「兩格子面間の原子間距離の和が最小」という事であると主張している．然し之等は與えられた面內での軸の方向のみを論じたものであり，且時々實際と一致しない場合のある事が知られている．

R. Uyeda[5] は高温カメラを用いて閃亜鉛鑛，輝水鉛鑛，岩鹽の劈開面に Ag を蒸着し詳細な研究を行つた．そして「(1)：下地面上に蒸着金屬の結晶の芽が出來る．(2)：この結晶の芽の原子の配置は free-spaceに作られるものと殆んど同じである．(3)：下地面と蒸着結晶の間の相互作用が蒸着結晶の配列を決定する.」と考えて，結晶成長の機構を說明した．

著者は前述の實驗結果から，Cu 單結晶上に金屬を蒸着した場合の方位配列は次の樣にしてきまると考える．

(1) Fe—Cu：

これは Table I に記した樣に，Cu の切出された 3 種の面全部に就て，Cu の（111）面と Fe の（110）面とを組合せてその配列を記述する事が出來る．之を次の樣に解釋する．

蒸着金屬の方位配列は，下地金屬と蒸着金屬との境界面のエネルギーがなるべく小さくなる樣に行はれるものとする*．金屬間の粘着力が相當强いので，境界面のエネルギーがなるべく小さくなるためは，それぞれの金屬の特性を一應度外視すれば，「下地單結晶表面の上で下地の原子が存在すべき位置（之を以後『望ましい位置』と呼ぶ）に，蒸着金屬原子の來る事が望ましい.」

結晶に對して，球を積み重ねた模型を考えれば，この『望ましい位置』は面心立方格子の（001），（110），（111）の何れの面の場合でも，（Cu の硝酸で腐蝕された表面は，今擧げた樣な比較的簡單な指數の面——就中（111）面——で圍まれているらしい．之に就ては，後で更に述べる.），その窪みの位置と一致しているので，蒸發された原子がその窪みに轉がり込むという樣に考えても良い．

數個の蒸着金屬原子が，お互いになるべく近くて且この『望ましい位置』に近い場所を占めたとき，こゝに蒸着金屬の格子面が形成されて，結晶成長の芽が 1 つ出來る．以後この芽の上へ又は芽のすぐ近傍え來る蒸着金屬原子は，下地金屬原子との相互作用よりはこの芽との相互作用の方が强いので，この芽の形成している格子面に從つて配列してゆくと考える．從つて R. Uyeda も言つている樣に，方位配列にとつて最も重

3) C. A. Sloat & A. W. Menzies: J. phys. Chem., 35 (1931), 2005.
4) L. Brück: Ann. d. Phys., 26 (1936), 233.
5) R. Uyeda: Proc. Phys.-Math. Soc. Jap., 24 (1942), 809.

* 金屬單結晶上に異種金屬を蒸着すれば殆んど總ての場合に，或る程度は相互に溶解すると思はれる．そうすれば嚴密な境界面は考えられないわけであるが今暫く之等の問題を保留する．こゝでは主に蒸着が開始された瞬間を考えている．

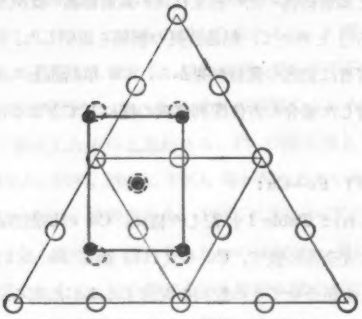

Fig. 2. Fe—Cu, (110)Fe ∥ (111)Cu

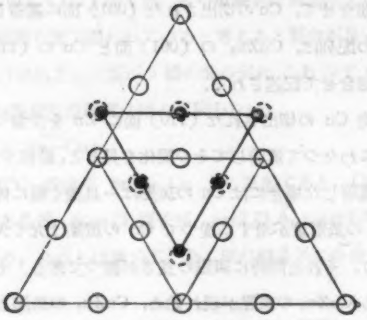

Fig. 3. Ni—Cu, (111)Ni ∥ (111)Cu

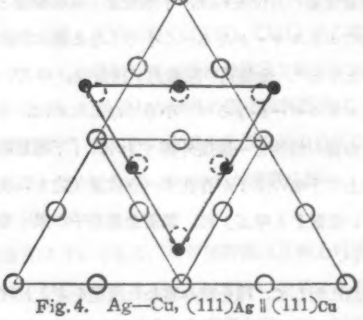

Fig. 4. Ag—Cu, (111)Ag ∥ (111)Cu
Au—Cu, (similar)

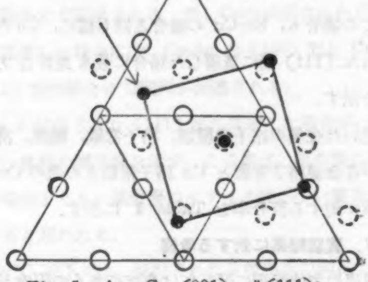

Fig. 5. Ag—Cu, (001)Ag ∥ (111)Cu

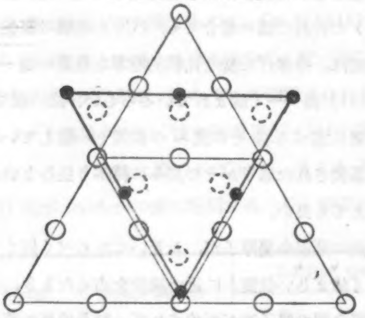

Fig. 6. Pb—Cu, (111)Pb ∥ (111)Cu

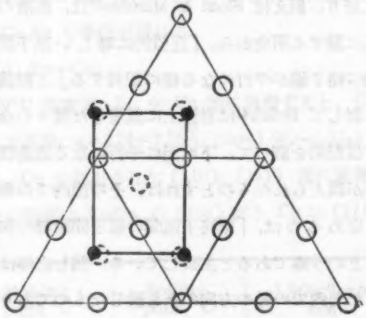

Fig. 7. Sn—Cu, (100)Cu_3Sn ∥ (111)Cu

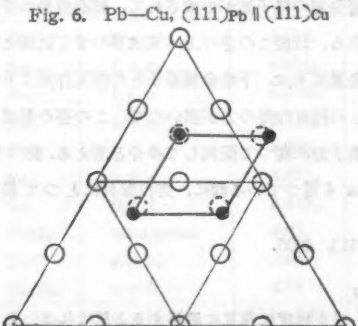

Fig. 8. Sn—Cu, (001)Cu_3Sn ∥ (111)Cu
Zn—Cu, (similar)

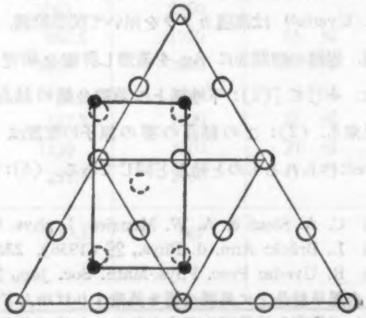

Fig. 9. Cu—Zn, (101)$CuZn_3$ ∥ (111)Cu

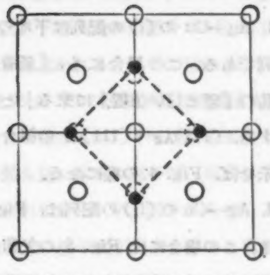

Fig. 10. Fe—Cu, $(001)_{Fe} \parallel (001)_{Cu}$

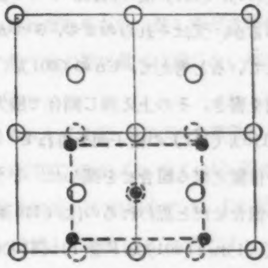

Fig. 11. Fe—Cu, $(110)_{Fe} \parallel (001)_{Cu}$

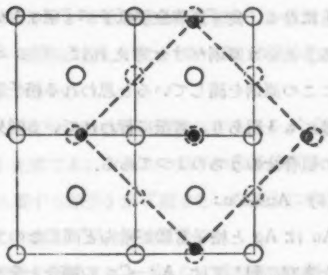

Fig. 12. Pb—Cu, $(001)_{Pb} \parallel (001)_{Cu}$

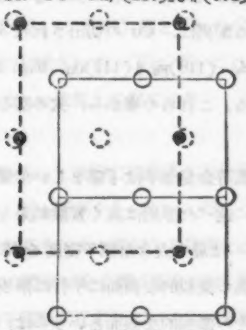

Fig. 13. Pb—Cu, $(110)_{Pb} \parallel (110)_{Cu}$

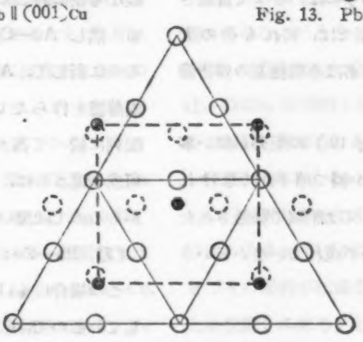

Fig. 14. Pb—Cu, $(001)_{Pb} \parallel (111)_{Cu}$

Figs. 2～14 show the assumed relative positions of atoms evaporated onto the copper-substrates. They are drawn proportionally to the characteristic dimensions of lattices.

● : The atom of evaporated metal.
○ : The atom of copper.
◌ : The expected position.
———: The real orientation.
------: The fictitious orientation.

要なのは，如何なる格子面が如何なる方向に形成されるかと言う事であつて，この結晶の芽（即ち数個の蒸着金屬原子からなる格子面）が出來る瞬間に配列が定まる事になる．この様に形成される蒸着金屬の格子面は，蒸着金屬原子同志での相互作用がなるべく強い様に，（そうでなければ，この格子面は後から來る蒸着金屬原子を自己の配列に從わせる様な力を持たなくて，芽としての作用をしないだろう．）なるべく大きな原子密度を持つ必要がある．從つて形成される格子面は，(001)，(110)，(111) 等の比較的簡單な指數を持つものだろうと豫想される．

それで，Cu の切出された3種の面は，徴視的には，

(001), (110), (111) 面の何れか1つの面に依つて覆われているか，又はそれらの2つ，3つが混在した面で覆われていると考えて，Cu の (001), (110), (111) の格子面を書き，その上え同じ割合で擴大した Fe の (001), (110), (111) の格子面を重ねて，Fe の原子が望ましい位置え來る組合せを探した．そうすると，比較的良い組合せだと思われるのは，$(110)_{Fe} \parallel (111)_{Cu}$, Fig. 2；$(001)_{Fe} \parallel (001)_{Cu}$, Fig. 10；$(110)_{Fe} \parallel (001)_{Cu}$, Fig. 11；及び $(001)_{Fe} \parallel (110)_{Cu}$ 等である．實際に行われている配列は，Cu の切出された3種の面の何れの場合にも，$(110)_{Fe} \parallel (111)_{Cu}$, Fig. 2, の組合せで記述される．これらの事から，次の樣な事が注意される．

(i) 「蒸着金屬原子は『望ましい位置』え來る」という，上に述べた原則は良く實驗結果と一致する．

(ii) Fe は最も大きな原子密度を持つ格子面を，下地單結晶の微視的な表面に平行に形成している．

(iii) その微視的な表面というのは，こゝで實驗された Cu の3種類の硝酸腐蝕面では，何れもその大部分が (111) 面である[6]．この事は亦腐蝕面の廻折像斑點の伸びからも推察される．

(iv) $(001)_{Fe} \parallel (001)_{Cu}$, (Fig. 10.) の配列が無い事は，Fe は最も大きな原子密度を持つ格子面でなければ芽となり得ないという事か，又は硝酸で腐蝕された Cu の表面には，餘り (001) 面が現れていないという事を示している樣に思われる．

(2) Ni—Cu：

この場合には，Ni は下地の單結晶と全く同じ配列をするので，面の組合せとして，$(001)_{Ni} \parallel (001)_{Cu}$, $(110)_{Ni} \parallel (110)_{Cu}$, $(111)_{Ni} \parallel (111)_{Cu}$ の何れを用いても，Cu の切出された3種の面に就て，その配列を統一的に記述する事が出來る．Cu と Ni は格子常數が極めて近似しているので，この樣な配列をする事は自然な事と思われる．勿論，「蒸着金屬原子が下地單結晶の『望ましい位置』に來る」という原則は，面の組合せとして上に擧げたる3種類の何れを用いても，全く同じ樣に良く成立す．この關係を $(111)_{Ni} \parallel (111)_{Cu}$ の組合せに就て示すと Fig. 3 の樣になる．

(3) Ag—Cu：

Table I, Ag—Cu の (i) の配列は下地の Cu 結晶單と同じ配列である．この場合にも，「蒸着金屬原子が下地單結晶の『望ましい位置』に來る」という原則は良く成立する．$(111)_{Ag} \parallel (111)_{Cu}$ の組合せに就てこの關係を示せば，Fig. 4 の樣になる．

Table I, Ag—Cu の (ii) の配列は，Fig. 5 に示した樣になる．この場合には Fig. 5 の矢印の位置は，正常結晶に於ける Cu 原子のあるべき位置では無いが，(111) 面で双晶を作る場合には Cu 原子がこゝに來ることになる．倘「蒸着金屬原子が『望ましい位置』に來る」という原則だけを考えれば，Fig. 5 と同じ程度にこの原則を滿していると思われる格子面の組合せが他にも3組あり，實際に行われている配列は，これらの組合せのうちの1つである．

(4) Au—Cu：

Au は Ag と格子常數が殆んど同じなので，上述の樣な考察に對しては，Ag—Cu の場合と全く同樣である．然し Au—Cu は非常に良く擴散して固溶體を作るのに對して，Ag—Cu は餘り廣い範圍にわたつて固溶體を作らない．Au—Cu の配列が，Ag—Cu の配列に較べて甚だ悪いのは，Au—Cu が格子常數が可成り違うのに，非常に良く擴散するという事に關係があるのでは無いかと考える．

(5) Pb—Cu：

この場合にも，Pb は下地の Cu 結晶と同じ配列を示しているので，$(001)_{Pb} \parallel (001)_{Cu}$, $(110)_{Pb} \parallel (110)_{Cu}$, $(111)_{Pb} \parallel (111)_{Cu}$ の何れの組合せを用いても，Cu の切出された3種の面に對して，蒸着金屬の配列を統一的に記述する事が出來る．然し「蒸着金屬原子は下地單結晶の『望ましい位置』に來る」という原則は，この場合には良く滿足されない．$(111)_{Pb} \parallel (111)_{Cu}$ の組合せを示すと Fig. 6 の樣になる．今迄の場合と同じ樣に，Cu の (001), (110), (111) 格子面と Pb の (001), (110), (111) 格子面を組合せて，「Pb 原子が Cu 單結晶の『望ましい位置』に來る」組合せを作つて見ると，$(001)_{Pb} \parallel (001)_{Cu}$, Fig. 12；$(110)_{Pb} \parallel (110)_{Cu}$, Fig. 13；$(001)_{Pb} \parallel (111)_{Cu}$, Fig. 14 等が出來る．

---

6) 橋本，松村，鳴戸：京都工業專門學校論文集，7 (1950), 9.

Fig. 12, 13 は望ましい配置と考えられるのに實際に現れないのは，下地表面が大部分 (111) 面である爲ではなかろうかと思われる．又 $(001)_{Pb} \parallel (111)_{Cu}$ Fig. 14 の組合せでは，Pbの4隅の原子は『望ましい位置』と非常に良く一致するが，Pb の格子面內でこの4隅の原子から最も近い中央の原子が，可成り『望ましい位置』から外れている．Pb 原子が 1 ヶ，2 ヶ，3 ヶ…と集つて來て，格子面が出來てゆくと考えると，この樣な配列は生じ難いと思われる．この Pb—Cu に於ては，次の樣な事が注意されるであろう．

(i) 「蒸着原子が下地單結晶の『望ましい位置』に來る」という原則に對しては，Pb—Cu は例外的に良い一致を示さない．

(ii) 蒸着原子の作る格子面內の若干原子が『望ましい位置』え來ても，それらの原子の最近傍原子（この格子面に屬する原子）が『望ましい位置』に來ないならば，この樣な配列は發達しない．

(iii) 硝酸で腐蝕された Cu の3種の面が，何れも Cuの (111) 面で大體覆われているとするならば，Fig. 12, Fig. 13 に示した組合せが實際には存在しないのが當然である．

今迄の5つの蒸着金屬のうちで，Ni—Cu, Au—Cu は 0〜100% にわたつて固溶體を作るが，Ag—Cu, Fe—Cu は溶解度がごく小さく，Pb—Cu は固態では殆んど溶解しない．そしてこのうち，Ag—Cu, Au—Cu, Ni—Cu, Pb—Cu は何れも面心立方格子であり，Fe—Cu は體心と面心との相違はあるが共に立方格子である．これらの配列に於ては，Cu の切出された面が (001), (110), (111) の何れの面であつても，Ag—Cu, Fe—Cu, …は夫々の組合せに於て，本質的には同一な配列を取り，切出された面が何であるかという事は配列に影響を及ぼさなかつた．

所が，構造未詳で稠密六方格子として一應取扱われている Sn—Cu(Cu_3Sn), Zn—Cu($CuZn_3$) に於ては，Cu の切出された (001) 面上の配列は，他の (110), (111) 面上の配列と本質的に異つた配列をとつている．卽ち切出された面が何であるかと言う事が，その配列に影響を及ぼしている．之を論ずる爲には，少くとも Cu_3Sn, $CuZn_3$ の結晶構造が，原子の位置に至る迄詳細に判明しなければならない．然し未だ之等の事が判らないので，暫く此の點に就ては論じない事とする．

(6) Sn—Cu：

Cu の切出された (001) 面に Sn を蒸着した場合には，Cu_3Sn の (100) 面と Cu の (111) 面の組合せで配列が記述される．この場合にも，Cu_3Sn の原子が『望ましい位置』に來ている．(Fig. 7)

Cu の切出された (110), (111) 面に Sn を蒸着した場合には，Cu_3Sn の (001) 面と Cu の (111) 面の組合せで配列が記述される．(Fig. 8)．これも Cu_3Sn の原子が『望ましい位置』に來ている．

(7) Zn—Cu：

Cu_3Sn と $CuZn_3$ とは同じ結晶系で且格子常數も殆んど等しいが，同一配列をとらない．然しこの事は，擴散していつた原子が夫々如何なる位置を占めるかに依るので，Cu の濃度が全く違う場合には，結晶系が同一で，その格子常數が近似しているという樣な事は意義を持たないだろう．

Cu の切出された (001) 面に Zn を蒸着した場合には，$CuZn_3$ の (001) 面と Cu の (111) 面の組合せでその配列が記述されるが，之は「蒸着原子が『望ましい位置』に來る」という原則に良く一致する．(Fig. 8)

Cu の切出された (110), (111) 面に蒸着した場合には，$CuZn_3$ の (101) 面と Cu の (111) 面の組合せでその配列が記述される．之は「蒸着原子が『望ましい位置』に來る」という原則に對しては，特に悪い組合せでは無いが，これよりも良い組合せが他にある．

この Zn—Cu に於て，表面に出來たものが何かと言うことは，解析の際，最も困難を感じたのであつて，廻折像を眞鍮の α, β, γ, ε, の各相及び Zn, ZnO と比較すると，ε眞鍮 $CuZn_3$ に最も良く一致するのであるが，幾つかの面間隔に於て計算値と實測値との間に若干の喰い違いがあり，又稠密六方格子ならば，現れる筈の斑點中に現れないものがあり，尙若干の疑問が殘つている．

又，一般に此の樣に良く擴散して下地と全く異つた型の合金を作る場合には，著者の提案した方位配列に關する原則の適否よりも，果して境界面というものが

考えられるか，また考えられるとすれば，それは如何なる格子面であるかということが先決を要する問題かも知れない．

V. 結　論

（A）：

Cu 單結晶の（001），（110）及び（111）面を切り出し，加工された表面を硝酸で腐蝕した上え，Ag, Au, Ni, Pb, Fe, Sn 及び Zn を蒸着して，その微結晶の方位配列を電子廻折法に依つて調べた結果，次の諸事實を觀測した．

（i） Ag, Au, Ni, Pb, Fe, Sn, Zn 等の夫自身で容易に單結晶を作り得る金屬を，適當な溫度の Cu 單結晶上に蒸着すれば，良く方位配列する．室溫では此の 7 種の金屬の殆んど總てが規則正しい配列をせず，一樣な D. S. 環となる．

（ii） 同一結晶系で格子常數の餘り近似しないものは，下地單結晶と蒸着金屬が良く擴散し得る組合せより，殆んど擴散しない組合せの方が良い方位配列を示す．

（iii） 切出された Cu の面が（001），（110），（111）のどれであつても，腐蝕面の大部分は微視的には（111）面で圍まれて居り，蒸着金屬の方位配列は，この Cu（111）面と蒸着金屬の原子密度の高い 2，3 の面との組合せで統一的に記述する事が出來る．つまり下地結晶の切出された面が何であるかということは，蒸着金屬の方位配列に本質的な影響を及ぼさない．

（iv） 然し Sn—Cu, Zn—Cu の樣に，下地と甚だしく異つた型の合金を作る場合には，下地の切出された面が何であるかに依つて，その方位配列が異なつて來る．

（v） 合金の ε 相は可成り特徴のあるもので，Sn—Cu, Zn—Cu 共に α 相や η 相が出來ずに ε 相が生ずる事は注目に値する[7]．

（B）：

著者の實驗結果と，今迄に行われた多くの眞空蒸着に關する研究結果[5)6)8)]とから，金屬單結晶上に異種金屬を蒸着した場合に，蒸着金屬の微結晶が特定方位配列を採る機構を次のように解釋した．

蒸發される金屬は，その大部分が 1 ヶ乃至數個の原子となつて[8]，途中餘り衝突する事なく下地の金屬單結晶上に飛來し，その面上である程度の可動性を持つている[5]．下地面上を運動する蒸着原子同志，若くはそれらと新しく飛來する蒸着原子とが數個會合して運動性が鈍ると共に，それ等は下地金屬原子との相互作用で，下地面の『望ましい位置』の附近に落つき，結晶の基礎になる格子面が形成される[8]．

こゝに『望ましい位置』というのは，下地結晶が引續き上に向つて成長する場合に，原子の來るべき位置である．金屬結晶格子を球をならべて表はす事にすれば，この位置は球と球との間の窪みに相當する．

この樣にして形成された格子面が，下地結晶との境界面になつて，結晶が續いて安定に成長して行く爲には，その面は表面エネルギーの比較的少い，原子密度の高いものでなければならない．他方，下地金屬結晶の表面もまた巨視的にはどうあろうとも，微視的には原子密度の高い面——Cu の場合には（111）面——になつているであろうから，結局下地金屬と蒸着金屬とは，簡單な指數の面で互に接していて，而も下地表面の原子と原子との間の窪みに蒸着金屬の原子がうまくはまり込んだ樣な方位配列を採る事になる．

終りに，本研究に對する三輪光雄教授の懇切な御指導と，渡邊康義氏の親切な援助を深く感謝する．又純金屬の入手及び金屬の腐蝕に關して御援助を賜つた科學研究所の黑田正夫博士，99.99％の Zn, Pb を惠與された神岡鑛業株式會社及び同社の奥村監査役，Fe を惠與された東北大學金屬材料研究所の小川四郎博士に深く感謝する．

本研究は文部省科學研究費の援助に依つている．

7） 渡邊：昭和 25 年，日本物理學會年會講演に依れば，銀膜に Sn を蒸着した場合にも ε 相を生ずる．

8） I. F. Zartman: Phys. Rev., 37 (1931), 383.

Abstracts

I. A Vacuum Spectrophotometer.

Yoshio FUJIOKA and Ryumyo ITO.

A vacuum spectrophotometer was constructed. The monochrometer has a 20^{cm} concave grating and its dispersion is 73 Å/mm. Since the Rowland circle of the grating and entrance and exit slits are fixed, and the grating turns around the centre of the Rowland circle, the focus is always maintained and does not depened on the wave length of the monochromatic light. The grating is moved by a rotating handle which is connected to the axis of a photographing drum and is driven by a motor. The dispersion of the photometric curves is, therefore, independent upon the rotating speed. The wave length of monochromatic light is able to read with an accuracy of 3 Å. As the detector, a Geiger-Müller photoelectron counter was used. It has extremely high sensitivity and is convenient when a glow discharge tube is used as the light source. A Neher-Pickering quenching circuit and an Evans counting ratemeter circuit are used. The output of the ratemeter is fed a galvanometer and the spectrophotometric curves are recorded on the photographing drum. Various spectrophotometric curves of hydrogen ranging from λ 1000 Å to λ 1500 Å were obtained.

(Received July 1, 1950)

II. Construction of Vacuum Infrared Spectrograph.

Keiei KUDO

In the spectral region $1\,\mu$ to $25\,\mu$ there are many atmospheric bands, due principally to water vapor and carbon dioxide in air, which seriously interfere with the study of the spectra of molecules which have bands overlapping these atmospheric absorption regions. So, in the study of infrared spectrum, it is very important to remove water vapor and carbon dioxide in the opitical path. One method to remove water vapor and carbon dioxide in air is to put P_2O_5 and KOH into airtight box in which spectrograph is enclosed. This method is effective, but quite slow. Another method is to evacuate the spectrograph. This is effective and speedy. I tried to construct the vacuum infrared spectrograph. The vacuum chamber in which normal Wadsworth type infrared spectrograph is housed, is made of steel plate of about 10mm thickness, and kettle like shape. All movable parts are able to regurate from the outside of the chamber. Using this spectrograph I measured the pressure dependence of atmospheric absorption bands, and its results are shown in Fig. 4 and 5. I could seen that vacuum of 8 mm Hg is sufficient to remove the atmospheric bands.

In oder to promote the sensitivity of thermopile, it was enclosed in brass block which had KBr window of 3 mm thickness to enter radiation, and evacuate by means of diffusion pump at 10^{-4} mm Hg. As the result, I was able to promote sensitivity of thermopile about 12 mal as much as sensitivity in air.

(Received Sept. 10, 1950)

III. On the Absorption Spectrum of Si, O, N, C in the Extreme Ultraviolet Rigion.

Masao SEYA

During the study of the absorption spectrum of various kinds of gases, there appeared many absorption lines in the Lyman continuum used as the light sourse. Most of them are due to Si I,

Si I, O I, N I and C I. Si-lines come out from Si-atoms produced by the heavy condensed discharge passing through the glass cappillary tube. The other lines come out from the respective atom produced by the decomposition of gas used as an absorbing substance. The precise measurements of their wavelength and classification were made and the results obtained were compared with that of the previous works most of which were studied in the emission spectrum. Excepting the Si-lines most of the remaining lines observed appeared very sharp, so that they will be used as the substandard lines in measuring the wavelength in the extreme ultraviolet region.

(Received Aug. 15, 1950)

IV. On the Emission Bands of the γ— and ε—System of Nitric Oxide,

Masaru OGAWA.

Using Hilger E_1 and E_2 type quartz spectrographs, the emission spectra of the γ— and ε—bands of nitric oxide (NO) were photographed in the region between 3,000 and 1,950 Å and they were analysed.

In the γ—band (5—6), (5—7), (5—8), (6—4) and (6—6) bands were newly observed and the rotational analysis of twenty bands were newly performed.

In the γ—band following anomalies are observed: (1) The intensity distribution of the γ—bands of $v' \gtreqless 4$ do not agree with the Franck-Condon parabola which is obtained from the bands $v' \leqq 3$. Namely in the certain one sequence, the bands originating $v'=4$, 5 have anomalously strong intensities than that of the $v'=3$. (2) The $\Delta G_{v+1/2}$: v curve of the upper $A^2\Sigma$state of the γ—band has a large discontinu ty between $v=3$ and $v=4$. (3) The B_v: v curve of $A^2\Sigma$state shows also a discontinuity between $v=3$ and 4, and the curves of $v \leqq 3$ and $v \gtreqless 4$ seem to belong to two different electronic states respectively. Considering these three results obtained, it may safely be said that the observed bands having $v' \gtreqless 4$ do not belong to γ—band but to another one, that is to the ε—band which proporsed by Leifson and confirmed recently by Gaydon.

The molecular constants obtained are shown in the following table.

Table. Molecular Constants of NO.

	ν_e	ν_{00}	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	α	I_e	r_e
$D^2\Sigma$	53083.	53168.1 53292.1	2327.	24.	2.00	0.002	13.8_3	1.05_9
$A^2\Sigma$	43966.3	44076.9 44201.0	2374.6_4	16.4_5	1.99_0	0.017	13.8_4	1.06_0
$X^2\Pi_{3/2}$			1903.5_8	13.9_9	1.73_2	0.018_9	15.9_7	1.13_1
$X^2\Pi_{1/2}$	0		1903.9_9	14.0_1	1.68_6	0.017_4	16.4_1	1.15_4

$D^2\Sigma$: the upper state of the ε—band.

$X^2\Pi_{3/2}$ and $X^2\Pi_{1/2}$: the ground state.

(Recived July 1, 1950)

V. On the Electric Resistance of Zinc-Black.

YOSHIO TANAKA, MASAMI UTIDA and MASATOSHI SAKAI.

The change of the electric resistance of zinc-black with time and temperature have been studied.

The resistance R of zinc-black after t hours from preparation is expressed by the following formula,

$$\log R = a \log t + \log (b \cdot R_0),$$

where R_0 is the resistance at the time immediately after the preparation and a and b are constants. This formula can be further replaced by the relation between the number of oxygen molecules n adsorbed on the zinc-black and time t, that is,

$$n = A \log t + B'$$

where A and B are constants. This relation agrees with the logarithmic law which governs oxidation velocity of metals.

The formula which expresses the relation between electrical resestance and temperature is given by the same formula for semiconductor, in the region from room temperature to 80°C, that is,

$$R = C \cdot e^{\varepsilon/kt},$$

and it has been found that the value ε is 0.02~0.07 eV.

It has been also found that zinc-black shows rectification.

(Received Sept. 10, 1950)

V. On the Orientation between Silver and Sodium Chloride Crystal.

Yasuyoshi WATANABE and Shizuo KIMOTO.

In the course of the examination of the silver film evaporated on a cleavage face of artificial sodium chloride crystal by means of electron diffraction, patterns quite different from those of the silver crystal were found. They were found to be due to sodium chloride crystal. When the sample was laid in moist air, the substrate salt crystal seemed to exude through the silver film. This exuded salt crystal had a definite orientation. It was orientated as if the substrate salt crystal was rotated by just $\pi/4$ about the axis normal to the surface. Recently Johnson made the silver film in the same way as above and rinsed it in saturated solution of NaCl, and he observed the same orientation of the deposited salt as ours microscopically. Moreover, soon after the preparation of silver film we observed streaks perpendicular to the shadow edge of the reflection pattern that appeared as a presage of the exudation of salt. The study of the mechanism of such exudation is contemplated.

In connection with these experimets, we further evaporated some sodium chloride on the fresh silver film in *vacuo* and investigated its orientation. In this case, (111)-plane or (001)-plane was orientated parallel to the surface of the sample. When evaporated salt was very thick, (211)-plane was always parallel to the surface. In order to compare with these results, sodium chloride was evaporated on the silver film with (111)-plane parallel to the surface, which was evaporated on a fresh cleavage plane of molybdenite, and its structure was examined. The result showed that this evaporated salt had an orientation with (111)-plane parallel to the surface.

(Received July 1, 1950)

VI. On the nature of metal black

Shoichi MAMIYA.

Nickel, zinc, silver, tin, lead, and bismuth were evaporated in the air of low pressure. The outward appearance of evaporation products varied greatly with the pressure of air. The products were classified into following three groups according to their appearance: γ the metallic, β the intermediate between γ and α, and α the sooty mass. The results are shown in Table 1. It will be seen that all

of the metals examined become sooty mass when evaporated in favourable conditions. In the case of zinc, sooty substance was also obtained even in the atmosphere of nitrogen, hydrogen or nitrogen monoxide, so far as the pressure of gas was properly chosen (Table 2).

The evaporation products were subjected to X-ray examination. It was found that the products are nothing but aggregates of minute crystallites of corresponding metals, although the size of crystallites become small with increase of gas pressure (Table 3). The metal black is known to occlude large amount of gas. But no definite evidence of the intrusion of occluded gas into crystal lattice was found by X-ray examination. Thus it was concluded that the most part of occluded gas is adsorbed on the surfaces of crystallites.

The conclusion was also confirmed by measuring the electric resistance of metal black. It was found that the electric resistance of black kept in evaporation vessel increases suddenly at the instant of the introduction of air into the vessel and that the original value of electric resistance is most restored again after re-evacuation of the vessel, so far as the metal is not easily oxidised (Fig. 2). It will be noteworthy that the smaller the size of crystallites, the larger the change of electric resistance caused by the introduction of air into the vessel.

(Received July 15, 1950)

Ⅷ. Decimeter Spectra of Bromoform and Iodoform.

Shoji KOJIMA, Kineo TSUKADA and Shigeo HAGIWARA.

The wave lengths of the rotational transition J=0→1 of bromoform and J=1→2 of iodoform had been estimated about 12 cm from the results by electron diffraction works. We have attempted to measure those spectra with a cavity spectrometer. As the source of the wave a klystron oscillator was employed with sweeping frequency of 1 kc/sec. Absorbing gases introduced into a cylindrical cavity which has the diameter of 8 cm and the length variable from 30 cm to 45 cm. The resonance of the cavity was detected by a crystal video-receiver. The block diagram of the spectrometer is shown in Fig. 1. Since the absorption line had larger width than the resonance curve of the cacity, the amount of the absorption was measured at every cavity-length. The spectrum of absorption versus frequency is shown in Fig. 4. The frequency was measured as follows: the frequency of the klystron was compared with a higher harmonic of a oscillator of 300 Mc/sec, which was again compared with the 60th harmonic of a crystal oscillator of 5 Mc/sec. The crystal oscillator was calibrated by the standard wave from the broadcasting station. We have observed 11 lines of $CHBr_3$ at 3 mmHg and 3 lines of CHI_3 at about 0.1 mmHg. The obtained frequencies and the relative intensities are given in Table 1. The observed line width of bromoform was about 3 Mc/sec,

(Received July 1, 1950)

Ⅸ. A Bolometer with Negative Feed Back.

Shoji KOJIMA and Nobuo YAMAMOTO.

As a stabilizer of bolometer the circuit of negative feed back is used. We have improved it in respect of the following two points; to give large time constant by the use of a heat capacity and to avoid the transision to positive feed back at the large unbalance of the bridge by employing in-phase detection. The block diagram is shown in Fig 5. The obtained charactor was almost satisfactory.

(Receved July 1, 1950)

X, Di .ctric Bolometer.

Tairi YAMASHITA.

Dielectrics have been often used for bolometer elements on account of the high temperature coefficient of their impedance. The author discussed the bolometer circuits and constructed some dielectric bolometers and found that the sensitivity of the bolometers made of parchment paper was about 35 volt watt^{-1} cm^{2}.

(Recieved July 1, 1950)

IX. Pressure Dependance of Sensitivity of Photoelectron Counters.

Ryumyo ITO

The pressure dependance of the sensitivity of hydrogen filled Geiger-Müller photoelectron counters were studied, and it was found that the sensitivity rises steeply with the decrease of gas pressure at less than 20 mmHg. The performance of low pressure counters is not so much inferior to the higher ones, we prefer the low pressure counters for the detector of faint light, on account of their high sensitivity. The pressure dependance of the sensitivity of a counter is caused by the back diffusion of the photoelectrons at the vicinity of the cathode, and may be computed by the Thomson's theory. By the comparison of the observed sensitivity with the theoretical ones, the author obtained 4.70 volt for the work function of copper.

(Received Oct. 10, 1950)

Exchange

XII. On the Origin of the Sodium D Lines in the Night Sky Emission and Twilight Flash. (I)

Yoshio TANAKA and Masaru OGAWA

It is well known that diffuse D lines of sodium are found in the night sky spectrum and these lines have strong intensities during twilight. Recently R. Pendorf proposed a new mechanism to explain the twilight luminescence of sodium. F. D. Kahn calcurated the necessary concentration of sodium monoxide (NaO) to make Pendorf's process work in the stratum of D lines and stated that the concentration must be impossibly high to interpret the observed intensities of D lines. S. Chapman proposed the following process as the mechanism of appearance of D lines in the night sky spectrum.

$$NaO+O \rightarrow Na'+O_2 \qquad (1)$$

As an alternative to (1), D. R. Bates has considered that

$$NaH+O \rightarrow Na'+OH \qquad (2)$$

or

$$NaH+H \rightarrow Na'+H_2 \qquad (3)$$

is possible. To decide which process is correct is significant with respect to other phenomena which happen in the upper atomosphere. We have been suggested by Dr. D. R. Bates to check in laboratory both Chapman's and Bates' process. This paper is concerned about the reaction of sodium vapor with ozone.

The reaction has been investigated using reaction tubes of various types. As carrier gas of sodium, nitrogen gas has been used. Sodium vapor reacts with ozone in gas phase accompanying the emission of D lines which are slightly diffuse and the temperature of reaction zone increases from 300°C to 350°C. In the case of reaction of sodium vapor with oxygen molecule, the reaction accompanying emission of D lines is rather difficult than with ozone. The dissociation energy of NaO contained in this reaction of sodium with ozone has not yet been known correctly but has been concidered to be laid between 3.1 eV and 4.8 eV. On the basis of heat of recation, the preliminary discussion about the mechanism of this chemical luminescence has been atempted. As a result, following two processes (4) and (5) may be possible.

$$\left.\begin{aligned} &Na + O_3 \rightarrow NaO + O_2 \\ &Na_2+O_3 \rightarrow NaO+O_2+Na \\ &NaO+Na_2 \rightarrow Na_2O+Na', \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

$$\left.\begin{aligned} &Na + O_3 \rightarrow NaO + O_2 \\ &Na_2+O_3 \rightarrow NaO+O_2+Na' \\ &NaO+Na_2 \rightarrow Na_2O+Na.' \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Reaction (4) and (5) correspond to the case of $D(NaO)<3.9$ eV and $D(NaO)\approx 4.0$ eV respectively. These processes are different from Chapman's one.

(Received May 4, 1951)

XIII. On the Absorption Bands in the $1s\sigma 2p\sigma\,^1\Sigma_u^+ \leftarrow (1s\sigma)^2\,^1\Sigma_g^+$ System of the Hydrogen Molecule

Yoshio TANAKA, Masao SEYA and Takeshi NAMIOKA

The absorption spectrum of hydrogen molecule in the extreme ultraviolet region has been photogra-

phed by the use of a grazing incidence vacuum spectrograph containing a 3-meter concave grating which has a ruled surface of 8 by 5 cm and 15,000 ruled lines per inch. The Lyman continuum was employed as the light source for the background.

In this experiment the v' progressions of $v''>0$ of the Lyman bands were obtained, which, through the analysis of the Lyman bands, consummated the determination of the molecular constants corresponding to $v''=1$, 2 and 3 in the ground state $((1s\sigma)^2\,{}^1\Sigma_g^+)$, thereby producing the first instance on the absorption spectrum.

Then the molecular constants corresponding to $v'=0$, 1, 2, 3, 4 and 5 in the first excited state $(1s\sigma\,2p\sigma\,{}^1\Sigma_u^+)$, were calculated also and constants belonging to each of upper and lower states of the Lyman bands obtained were compared with those coming from the analysis of the emission, the Raman and the quadrupole spectrum.

In this investigation values of Be for the $(1s\sigma)^2\,{}^1\Sigma_g^+$ and $1s\sigma 2p\sigma\,{}^1\Sigma_u^+$ states were found to be 60.509 cm^{-1}, and 20.132cm^{-1}, respectively. Similarly the values of De for these states were found to be $-0.04571cm^{-1}$, and $-0.018979cm^{-1}$, respectively, and the values of He for states above mentioned, $5.20\times 10^{-5}\,cm^{-1}$, and $2.30\times10^{-5}cm^{-1}$ both in a very fine approximation.

(Received May 11, 1951)

XV. Production of NaCl, KBr Large Single Crystals by Floating Method.

Keiei Kudo

In a study of the infra-red spectroscopy, it is important to synthesize the crystals of LiF, NaCl, KCl and KBr which are transparent to infra-red light. About the production of these alkali halide large single crystals, many studies have been done. These methods can be classified into two kinds. In one method a conical platinum crucible is used and in this case a crystal begins to grow from its apex. In the other method a china or quartz crucible is used and a crystal begins to grow from the upper side of the melt. The former is ideal, but it is difficult to obtain a large platinum crucible in this country. Therefore, the latter method has been used in this laboratory.

In the latter way, a small seed crystal which is installed at the lower end of a water or air cooling tube, is immersed into the melt, and this seed crystal begins to grow. After a while, this growing crystal is usually raised gradually to help the growth. However, it seems that this raising process is not important for the growth of a crystal. Since a large crystal is sometimes cut off from the seed crystal owing to its weight, the raising process makes it difficult to obtain a considerably large crystal.

In this laboratory, in oder to obtain as large a single crystal as possible, gradual raising process of a growing crystal was given up and the growth of crystal was provided only by means of the temperature reguration of the melt.

In this way, since the growing crystal is floating on the surface of the melt, it may be called a froating method.

In this floating method, as the temperature reguration is an only factor to take care, it is possible to get a considerably large crystal easily and surely, if the temperature is automatically controlled. With this method, large single crystal of NaCl and KBr of 25 cm in dia, and 12 cm in height were obtained.

It is apparent that a heavy strain is left when the crystal is cooled naturally. In order to eliminate the strain, the cooling tube is cut away from the crystal, and the crystal is removed into an annealing furnace which is provided at the melting point of the material, and it is kept for 3 hours in this furnace. Next to this process, temperature of the furnace is gradually lowered to room temperature

spending two weeks.

Using the crystal thus obtained, a large 60° prism of 12 cm base and 10 cm height was formed. Two 60° prisms of the face $8 \times 7\ cm^2$ could be also obtained from one crystal.

(Received May 24, 1951)

XV. On the Absorption Spectra of Nitrogen Oxide in the Extreme Ultraviolet Region.

Yoshio TANAKA, Masao SEYA and Kazuo MORI

We photographed and analysed the absorption spectra of nitrogen oxide in the extreme ultraviolet region with two vacuum spectrographs containing 1 m and 3 m concave grating respectively, and the analysis of the absorption spectra thus obtained brought about six new band progressions listed in Table 1. The upper state of one of the progressions coincides with the electronic state recently found by M. W. Feast in the visible region. Our photographs show little intensity anomalies in the β-bands, which enable us to believe that the probability of predissociation is very small. The dissociation energy of the upper state of γ-bands was calculated, turning out values much lower than formerly believed. Despite this analysis many strong absorption bands still remain to be classified.

(Received May 26, 1951)

XVI. The Emission Bands of Nitrogen Oxide in the Extreme Ultraviolet Region.

Yoshio TANAKA and Tokoku SAI

Using a vacuum spectrograph with one meter concave grating, we photographed emission spectra of nitrogen oxide in the extreme ultraviolet region and analysed them from 1450 Å to 2200 Å. We have noted that they consist of already known γ, ϵ, δ, and also of some new systems of nitrogen oxide. Up to now, γ system has been said to be indistinguishable from ϵ system due to overlap, but we are able to distinguish these two systems.

The new system have not been found until now. Comparing them with absorption spectrum, they coincide with some absorption bands which have been recently discovered by TANAKA, SEYA, and MORI. We named these new systems A, B, C, D, and E. They are caused by the transition from newly found excited electronic states to the ground one. The vibrational constants ωe and ωexe of A, B, C, D, and E are obtained from $\Delta G'$, using the following equation

$$\Delta G' = \omega e' - 2\omega e' xe' - 2\omega e' xe' v'.$$

The vibrational constants revealed as follows

	$\omega e(cm^{-1})$	$\omega exe(cm^{-1})$
A system:	2393	25
B system:	1236	23.5
C system:	2137	60.5
D system:	2577	78
E system:	606	27

(Received May 29. 1951)

XVII. The Adsorption of the Gas on the Metal-Blacks.

Yoshio Tanaka and Masatoshi Sakai

Some of the metal-blacks, which are prepared by evaporation at about 1 mmHg pressure of the air, adsorb plenty of the gas. We have been examined the kind and the amount of the adsorbed gas and have found that the adsorbed gas is oxygen.

The adsorbed gas desorbes if the metal-black is heated in vactum. The amount of the desorbing gas have been measured at various temperatures and the amount of desorbing gas—temperature curves have been obtained for some metal-blacks (Zn-, Cd-, Pb-, Bi-blacks).

The theoretical formula,

$$n_i = \frac{N_0^a}{V}\left\{1 - \frac{1}{1+\frac{V}{v_a}e^{-\beta_i}}\right\} \qquad \beta_i = \frac{\varepsilon}{kT_i},$$

has been derived for the relation between the amount of the desorbing gas and the temperature, where n_i is the density of the desorbing gas in the volume V, N_{0a} the total number of adsorbed molcules on the metal-black at the beginning, V_a the volume of the adsorbed gas layer, T_i the temperature of the metal-black and ε the difference of the energy between the free molecule and the adsorbed molecule.

In order to evaluate the value of ε, the above formula has been modified under some assumptions and it has been found that the values are of the order of about 0.3～0.4 eV for Zn-, Cd-, Pb-blacks.

(Received May 30, 1951.)

XVIII. Measurment of the Photoconduction of Diamond by an A. C. Amplification Method.

Soji Kono

Photoconduction of diamond was measured by an a. c. amplification method. It showed that the photoconduction of a good alpha-ray counting diamond was the order of 1.1×10^{-12} A at the wavelength of 4500 Å, whilesome diamonds showed photoconduction 100 times larger than this. These large photoconductive diamonds did not show counting properties.

(Received June 2, 1951)

XIX. On the Measurement of the Proton Resonance by a Superregenerative Radiofrequency Spectrometer.

Shoji Kojima, Shizuko Ogawa and Kazuo Torizuka

A simple radiofrequency spectrometer of superregenerative type has been constructed and its charactor was studied. The block diagram and the superregenerative circuit are shown in Fig. 2. The apparatus has been applied for the study of nulcear resonance absorptions. Figs. 4 and 8 show an absorption line observed in a solution of ferric ions at 14Mc/sec. From the measurements on the width of the lines the relaxation times (T_2) were derived. The result agrees with the observation by Broembergen, Purcell and

Pound at 29Mc/sec. through the balancing method. The variation of the absorption depth of the proton resonance at transition points were also studied in paraffin and solid alcohol. Figs. 10 and 11 show the results. In paraffin the absorption increases abruptly at the melting point. But in cetyl alcohol the point of increase locates below the melting point. This point accords with the rotational transition point, which observed by KAKIUCHI, SAKURAI and SUZUKI at the measurement of specific heat. The decrease above the transition point shown in Figs. 10 and 11 are considered to depend on the saturation effect.

(Received June 3, 1951)

XX. On the Orientations of Crystallites of Metal-Films Evaporated on Single Crystals of Copper.

Shizuo KIMOTO

The surfaces of copper single crystal having (001), (110) and (111)-Miller indices were cut out and etched carefully by HNO_3. Thin films of 100~400 Å in thickness of Ag, Au, Ni, Pb, Fe, Sn and Zn were evaporated onto the etched surfaces at various temperatures in vacuo and the oriehtations of crystallites and diffusions of these evaporated metal-layers were studied by means of electron diffraction method.

The orientations of evaporated metals were found to be interpreted by the combination of (111) plane of copper and the principal crystallographic planes of evaporated metals. The former plane is known to be predominant in every etched surface of copper, irrespective of the orientation of the surface cut out when examined microscopically. The results are tabulated in Table I and are also shown in Figs. 2~9.

Takings these findings and those of other investigations into consideration, the mechanism of orientation of evaporated metals was interpreted as follows:

The atoms of evaporated metal are mobile at the moment of arrival at the surface of substrate crystal and come close to each other to form a characteristic atomic plane containing a few atoms in it. Such an atomic plane, however, will be stable and grow larger, only when most of the atoms contained are in the neighbourhood of "expected positions" (attraction by the substrate atoms) and also the atomic density in the plane is reasonably large (smaller surface energy). "The expected positions" means the ones where the atoms of substrate crystal should be, when the crystal grows further. In a mode of crystal made of spherical balls, the atoms of evaporated metal may be said to come to rest at the depression among the balls of crystal surface.

The crystal nuclei thus formed determines the kind of contact planes of evaporated metals and substrate and also the relative orientation of their crystallographic axes, as was already discussed by Uyeda. The evaporated atoms arriving in succession, of course, will follow the orientation of these nuclei.

(Received June 3, 1951)